

UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II  
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLA  
PRODUZIONE

DOTTORATO DI RICERCA IN  
INGEGNERIA CHIMICA, DEI MATERIALI E DELLA PRODUZIONE  
XVIII CICLO

**ZEOLITI COME PRECURSORI DI MATERIALI CERAMICI**

RELATORI

PROF. CARMINE COLELLA

ING. BARBARA LIGUORI

CANDIDATO

ING. ANTONIO CASSESE

COORDINATORE

PROF. NINO GRIZZUTI

# INDICE

SOMMARIO	1
CAPITOLO 1 - TECNICHE DI FABBRICAZIONE DEI MATERIALI CERAMICI	5
1.1 Definizioni: “ceramici tradizionali” e “ceramici avanzati”	5
1.2 I materiali ceramici tradizionali	7
1.2.1 La classificazione	7
1.2.2 Le materie prime	8
1.2.3 La tecnologia di produzione	11
1.2.3.1 Preparazione dei materiali	11
1.2.3.2 Formatura	13
1.2.3.3 Essiccazione	16
1.2.3.4 Cottura	17
1.2.4 Smaltatura	21
1.2.4.1 Considerazioni generali	21
1.2.4.2 Composizione degli smalti	22
1.2.4.3 Pigmenti ceramici	25
1.3 I materiali ceramici avanzati	31
1.3.1 Le applicazioni	31
1.3.2 La preparazione delle polveri ceramiche	34
1.3.2.1 Produzione per reazione allo stato solido	35
1.3.2.2 Produzione tramite decomposizione termica	36
1.3.2.3 Produzione di polveri in fase vapore	36
1.3.2.4 Metodi in soluzione	37
1.3.3 La formatura	40

1.3.3.1 Formatura tramite pressatura di polveri	40
1.3.3.2 Formatura del materiale plastico	44
1.3.3.3 Formatura per colaggio e deposizione	45
1.3.4 La sinterizzazione	46
1.3.4.1 Sinterizzazione viscosa	47
1.3.4.2 Sinterizzazione con fase liquida	48
1.3.4.3 Sinterizzazione allo stato solido	50
1.4 Produzione di materiali ceramici a partire da precursori zeolitici	52
1.4.1 Sintesi della celsiana di bario	55
1.4.2 Pigmenti	60
1.4.3 Zeoliti in miscela con minerali argillosi	62
1.4.4 Inertizzazione, per trattamento termico, di fanghi zeolitici caricati con cationi inquinanti	64
Riferimenti bibliografici	67
 <b>CAPITOLO 2 - LE ZEOLITI</b>	 <b>75</b>
2.1 Cenni storici	75
2.2 Struttura	78
2.3 Le zeoliti naturali	82
2.4 Le zeoliti sintetiche	86
2.5 Proprietà ed applicazioni	89
2.5.1 Adsorbimento	89
2.5.2 Catalisi	92
2.5.3 Scambio ionico	94
2.5.4 Applicazioni non convenzionali	101
Riferimenti bibliografici	103

<b>CAPITOLO 3 – FINALITÀ E IMPOSTAZIONE DELLA RICERCA</b>	<b>109</b>
3.1 Linee della ricerca	109
3.2 Produzione di materiali ceramici per trattamento termico di zeoliti	110
3.2.1 Ceramici colorati	110
3.2.2 Celsiana di stronzio	111
3.3 Ceramizzazione di fanghi zeolitici caricati con cationi inquinanti	112
3.3.1 Trattamento di reflui contenenti cromo	113
3.3.2 Trattamento di reflui contenenti radionuclidi	114
Riferimenti bibliografici	118
 <b>CAPITOLO 4 – MATERIALI E METODI</b>	 <b>121</b>
4.1 Materiali utilizzati	121
4.2 Preparazione e cottura dei campioni per la produzione di manufatti ceramici	125
4.3 Realizzazione di smalti colorati per supporti ceramici	127
4.4 Prove cinetiche per la rimozione di cromo	128
4.5 Prove cinetiche per la rimozione di cesio e stronzio	130
4.6 Ceramizzazione dei fanghi caricati di inquinanti cationici	132
4.7 Caratterizzazione chimico-fisica dei prodotti	134
4.8 Test di rilascio	135
Riferimenti bibliografici	137
 <b>CAPITOLO 5 – RISULTATI E DISCUSSIONE: SINTESI DI MATERIALI CERAMICI</b>	 <b>138</b>
5.1 Materiali ceramici colorati	138
5.1.1 Caratterizzazione diffrattometrica con i raggi X	138

5.1.2 Valutazione del colore	144
5.1.3 Caratterizzazione fisico-meccanica	147
5.1.4 Esame degli smalti colorati	153
5.2 Celsiana di stronzio	156
5.2.1 Caratterizzazione diffrattometrica con i raggi X	156
5.2.2 Caratterizzazione fisico-meccanica	159
Riferimenti bibliografici	161
 CAPITOLO 6 – RISULTATI E DISCUSSIONE: CERAMIZZAZIONE DI FANGHI ZEOLITICI	 <b>163</b>
6.1 Ceramizzazione di fanghi di zeolite sintetica A caricata al cobalto o cromo	163
6.2 Trattamento di reflui contenenti cromo	167
6.2.1 Prove cinetiche	167
6.2.2 Ceramizzazione dei fanghi	169
6.3 Trattamento di reflui contenenti radionuclidi	173
6.3.1 Prove cinetiche	174
6.3.2 Ceramizzazione dei fanghi	181
Riferimenti bibliografici	185
 SOMMARIO DEI RISULTATI OTTENUTI E PROSPETTIVE	 <b>186</b>

## **SOMMARIO**

Le zeoliti, inquadrabili fra i solidi microporosi, appartengono alla classe dei tectosilicati. Caratterizzate da una serie di interessanti proprietà (ad esempio scambio ionico, adsorbimento, catalisi), esse rappresentano una categoria di materiali di grande interesse dal punto di vista tecnologico.

Attenzione è stata rivolta negli ultimi anni alla possibilità di impiegare zeoliti, sia sintetiche che naturali, come materia prima secondaria per l'industria ceramica.

Le materie prime per la produzione di materiali ceramici tradizionali sono prevalentemente costituite da minerali allumino-silicatici (argille e feldspati), di composizione chimica prossima a quella tipica delle zeoliti. Il trattamento termico di zeoliti a temperature sufficientemente elevate permette pertanto di ottenere, in dipendenza della composizione chimica del sistema iniziale, particolari materiali ceramici.

All'impiego delle zeoliti come precursori di materiali ceramici è connesso, in particolare, il vantaggio di poter introdurre, attraverso processi di scambio ionico, opportuni cationi nella struttura, aumentando così la gamma di prodotti ceramici sintetizzabili. Le zeoliti naturali, in aggiunta, sono caratterizzate da ampia disponibilità e risultano facilmente reperibili anche a basso costo.

Il trattamento termico, inoltre, può rappresentare una valida soluzione al problema dell'inertizzazione di fanghi zeolitici provenienti da operazioni di depurazione di acque reflue. Ben noto è,

infatti, il potenziale utilizzo delle zeoliti nel campo della tutela ambientale, come scambiatori in processi di rimozione di inquinanti cationici da acque di scarico. Qualora il processo di scambio ionico venga realizzato in modo discontinuo, ovvero per aggiunta diretta dello scambiatore ridotto in polvere sottile al refluo da depurare, si presenta, a valle di tale processo, il problema dello smaltimento dei fanghi zeolitici. Data la reversibilità della maggior parte delle reazioni di scambio, tale smaltimento, anche se operato in discarica, impone una procedura di inertizzazione in modo da prevenire la re-immissione del catione inquinante nell'ambiente.

In alternativa alla inertizzazione effettuata inglobando il fango in matrice cementizia, che impedisce qualunque riciclo del prodotto finale, si potrebbe prevedere un processo di inertizzazione per trattamento termico. Il trattamento termico porta, infatti, al collasso della struttura zeolitica microporosa e alla successiva formazione di una fase amorfa o cristallina, in grado di intrappolare in modo permanente il catione inquinante, con la possibilità, in questo modo, di ottenere prodotti non necessariamente da “destinare” in discarica, ma valorizzabili come materiali ceramici.

Alla luce di quanto detto, la ricerca portata avanti nel presente lavoro di dottorato si è sviluppata secondo due linee distinte.

Da un lato, si è studiata la possibilità di produrre materiali ceramici attraverso il trattamento termico di zeoliti sintetiche pre-scambiate con opportuni cationi, o di zeoliti naturali. Si è proceduto, inoltre, alla valutazione delle proprietà fisiche e meccaniche dei manufatti ceramici ottenuti.

Sono stati studiati, in particolare, due tipi di applicazione delle zeoliti nella fabbricazione di materiali ceramici:

- ✓ produzione di materiali ceramici colorati per trattamento termico della zeolite sintetica A, pre-scambiata con cobalto o cromo, e di due differenti tufi zeolitici, uno a contenuto prevalente di phillipsite, l'altro a contenuto prevalente di clinoptilolite. Si è inoltre valutata la possibilità di utilizzo delle polveri di zeolite sintetica A pre-scambiata con  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cr}^{3+}$  come pigmenti nella composizione di smalti per piastrelle ceramiche;
- ✓ sintesi della celsiana di stronzio, materiale ceramico dotato di buone proprietà termiche ed elettriche, per trattamento termico della zeolite sintetica A pre-scambiata con stronzio.

Dall'altro, si è esaminata la possibilità di trasformare polveri di zeolite sintetica o naturale, provenienti da operazioni di depurazione di acque reflue, in materiali ceramici “sicuri” dal punto di vista ambientale, reinserendole così, quale risorsa, in un ciclo produttivo. Si è, in particolare, studiato l'impiego di materiali zeolitici nella depurazione di reflui di varia natura e la successiva fase di inertizzazione, per trattamento termico, dei fanghi di risulta, esaminando due casi differenti:

- ✓ utilizzo di un tufo phillipsitico nel trattamento di reflui modello industriali contenenti cromo;
- ✓ impiego di miscele di zeoliti, una naturale, un tufo phillipsitico, ed una sintetica, la zeolite A, nel trattamento di acque di scarico modello di centrali nucleari, contenenti radionuclidi.

A valle dei trattamenti termici, accanto alla valutazione delle proprietà fisiche e meccaniche dei manufatti ceramici ottenuti, è stata



verificata l'efficacia dell'immobilizzazione dei cationi nocivi con l'ausilio di test di rilascio previsti dalle attuali direttive europee.

## **CAPITOLO 1**

### **TECNICHE DI FABBRICAZIONE DEI MATERIALI CERAMICI**

#### **1.1 Definizioni: “ceramici tradizionali” e “ceramici avanzati”**

Si definiscono materiali ceramici quei prodotti ottenuti da materie prime inorganiche non metalliche, formati generalmente a freddo e consolidati mediante cottura (F. Singer e S.S. Singer, 1979; Peco, 1991). Tale definizione copre una gamma molto ampia di prodotti, per quanto concerne sia la composizione chimica, sia le materie prime (dai ceramici a base di argille e altri silicati, ai ceramici di ossidi puri, di nitruri, siliciuri, boruri ecc.), sia le proprietà e conseguentemente le applicazioni (dai ceramici per edilizia a quelli per alte temperature, per elettronica, per l'industria chimica, per l'industria nucleare ecc.).

In generale, i materiali ceramici usati in applicazioni tecnologiche possono essere divisi in due gruppi: “materiali ceramici tradizionali” e “materiali ceramici avanzati”.

Con il termine di “ceramici tradizionali” vengono usualmente indicati i prodotti ceramici di impiego ormai consolidato (Peco, 1991; Palmonari, 1984), ottenuti da materie prime largamente diffuse in natura, costituite essenzialmente da tre componenti: argilla, silice e feldspati. Esempi di materiali ceramici tradizionali sono i mattoni e le

tegole usati nell'industria edilizia e la porcellana utilizzata nell'industria elettrica.

Val la pena ricordare, a questo proposito, l'etimologia del termine stesso di “ceramica”, che deriva dal greco “keramos” (κεραμος), che significa appunto “argilla”.

La denominazione “ceramici tradizionali” è entrata in uso nella scienza e tecnologia dei materiali per distinguere questa categoria di materiali da quella dei “ceramici avanzati”, che si riferisce alle applicazioni più recenti (nel campo dell'elettronica, della meccanica, della produzione di energia ecc.) e comprende materiali ottenuti da materie prime molto spesso di sintesi. I materiali ceramici avanzati sono tipicamente composti puri o quasi puri, formati soprattutto da ossidi, carburi o nitruri. Alcuni dei più importanti materiali ceramici avanzati sono l'allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), il nitruro di silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), il carburo di silicio ( $\text{SiC}$ ) e la zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ).

In relazione alle richieste del mercato, i ceramici tradizionali e quelli avanzati si contraddistinguono oggi anche per quanto concerne la diffusione e la capacità produttiva, e corrispondentemente per l'importanza economica dei rispettivi settori industriali: notevolissima quella dei ceramici tradizionali, assai più limitata quella dei ceramici avanzati (molti dei quali non si possono ancora a rigore definire “prodotti industriali”).

## 1.2 I materiali ceramici tradizionali

### 1.2.1 La classificazione

La classificazione dei prodotti ceramici tradizionali è in relazione all'impiego e alla funzione, come mostrato in tabella 1.1.

**Tabella 1.1.** Classificazione funzionale dei ceramici tradizionali.

<i>Impiego</i>	<i>Funzione</i>	<i>Classe</i>
Edilizia	Elementi per solai, pareti, coperture	Laterizi
	Rivestimenti di pavimenti e pareti	Piastrelle
	Apparecchi per servizi igienico-sanitari	Sanitari
	Convogliamento fluidi e scarichi	Tubi in grès
Uso domestico	Oggetti per tavola e cucina	Stoviglieria
	Oggetti ornamentali	Ceramica artistica
Industria	Materiali per elettrotecnica e chimica	Porcellane tecniche
	Rivestimenti di forni	Refrattari

In riferimento ai materiali per l'ingegneria, ovvero alle classi dei ceramici per edilizia (laterizi, piastrelle e sanitari) e per l'industria (porcellane tecniche e refrattari), questa classificazione può essere integrata con ulteriori specificazioni, quali:

- la struttura del supporto, rispettivamente poroso o compatto (greificata);
- lo stato della superficie, rispettivamente smaltata o non smaltata;

- il colore del supporto, rispettivamente bianco o colorato.

Come mostrato nella tabella 1.2, nella stessa classe, delle cinque in esame, si possono rinvenire prodotti che presentino caratteristiche antitetiche rispetto ai parametri sopra elencati. La maggiore varietà di prodotti si ha per le piastrelle da pavimento e rivestimento, che comprendono sia prodotti porosi che greificati, sia prodotti smaltati che non smaltati, sia prodotti a supporto bianco che colorato.

**Tabella 1.2.** Classificazione dei ceramici tradizionali in funzione di struttura, stato della superficie e colore.

<i>Classe</i>	<i>Struttura</i>		<i>Stato della superficie</i>		<i>Colore del supporto</i>	
	porosa	greificata	non smaltata	smaltata	bianco	altro
Laterizi	*		*			*
Piastrelle	*	*	*	*	*	*
Sanitari	*	*		*	*	
Porcellane tecniche		*		*	*	
Refrattari	*	*	*		*	*

### 1.2.2 Le materie prime

I materiali ceramici sono fabbricati compattando miscele di polveri in manufatti che vengono poi trattati a temperature sufficientemente elevate da legare insieme le particelle. Come già detto nel paragrafo 1.1, le materie prime dei materiali ceramici

tradizionali sono costituite essenzialmente da tre componenti base: l'argilla, la silice e i feldspati.

L'argilla è costituita prevalentemente da alluminosilicati idrati, il più importante dei quali è la caolinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), con piccole quantità di altri ossidi, quali  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ . Proprietà fisica basilare dell'argilla è quella di dare origine per impasto con acqua a masse plastiche cui è possibile impartire per modellazione la forma desiderata, forma che mantengono anche dopo essiccazione e cottura (F. Singer e S.S. Singer, 1979; Peco, 1991; Grimshaw, 1971). La plasticità delle argille è da attribuire al fatto che, all'atto dell'impasto, tra le lamelle cristalline caratterizzanti questa classe di silicati (detti "fillosilicati", silicati con struttura a strati) si inserisce un velo di molecole d'acqua che ne permette lo scorrimento reciproco, con conseguente possibilità di modellazione. Le molecole d'acqua aderiscono fortemente alla superficie delle lamelle cristalline, per cui la massa rimane ancora fortemente viscosa e conserva la forma impartita. Aumentando la quantità di acqua il materiale diventa però sempre meno plastico sino a trasformarsi in una pasta fluida.

La silice ( $\text{SiO}_2$ ), chiamata anche selce o quarzo, ha la funzione di costituire una sorta di scheletro portante del prodotto, controllando adeguatamente le variazioni dimensionali, in particolare il ritiro, associato alle fasi di essiccazione e cottura, che, se eccessivo, potrebbe incidere negativamente sull'integrità dei prodotti.

Ai fini del raggiungimento di desiderate caratteristiche fisiche e/o meccaniche del prodotto finale è fondamentale che, durante la cottura della miscela ceramica, si formi una fase liquida. Il fenomeno di fusione ha inizio sulla superficie delle particelle e, a seconda della

composizione dell'impasto e, corrispondentemente, del tipo di prodotto che si vuole ottenere, può interessare porzioni più o meno estese del materiale. Il liquido che si forma va a riempire le porosità residue (lasciate dall'essiccazione o prodotte dalla liberazione di composti gassosi durante la cottura), inducendo un riassetamento delle particelle e una progressiva compattazione, tanto maggiore quanto maggiore è la quantità di liquido che si forma. Nel corso del raffreddamento il liquido si trasforma in una fase vetrosa relativamente compatta, che viene così a costituire la matrice del prodotto. I feldspati alcalini e/o alcalino-terrosi (appartenenti, come le zeoliti, alla classe dei tectosilicati), caratterizzati da basse temperature di fusione, hanno il compito di favorire la formazione di tale fase liquida.

In particolare, i laterizi ed alcuni tipi di piastrelle si ottengono da una materia prima naturale unica, così come estratta dalla cava (salvo limitate aggiunte o correzioni), che contiene tutti e tre i componenti di base. Le materie prime per questo tipo di materiale sono considerate “povere”, con requisiti di qualità, in rapporto al tipo di prodotto e di tecnologia produttiva, relativamente poco severi.

I sanitari, alcuni tipi di piastrelle, i refrattari e la porcellana tecnica sono ottenute, invece, da un impasto preparato in stabilimento, miscelando, in opportune proporzioni, argilla, silice e feldspato. In questo caso, le materie prime impiegate sono in genere di qualità e costo superiore, in quanto devono essere conformi a specifiche più severe, in relazione alla tecnologia che si intende adottare e alla qualità dei prodotti che si vogliono ottenere. La conformità a più severi criteri di qualità del prodotto e quindi l'esigenza di produrre

materiali di qualità e prestazioni superiori giustificano anche il ricorso, in caso di non disponibilità di materie prime nazionali, a materie prime di importazione, sul cui costo il trasporto incide in misura significativa.

### 1.2.3 La tecnologia di produzione

La sequenza base nella lavorazione dei materiali ceramici tradizionali è:

- 1) preparazione dei materiali;
- 2) formatura;
- 3) essiccazione,
- 4) cottura.

Al termine delle quattro fasi su elencate un materiale ceramico può essere sottoposto all'operazione di smaltatura, cui viene interamente dedicato, a causa dell'importanza che essa riveste nella tecnologia ceramica, la sezione 1.2.4.

#### 1.2.3.1 Preparazione dei materiali

Le materie prime vengono preparate con una serie di operazioni finalizzate all'ottenimento di un impasto di composizione omogenea, con una distribuzione granulometrica appropriata, rispetto al tipo di prodotto e di tecnologia di fabbricazione, ma in ogni caso relativamente fine, e con un tenore d'acqua commisurato al metodo di formatura che si intende adottare.



Risultano pertanto tre le operazioni fondamentali che compongono questa fase produttiva: (1) macinazione, (2) miscelazione e omogeneizzazione, (3) regolazione del contenuto d'acqua (in molti casi queste operazioni non sono temporalmente distinguibili).

La macinazione può essere effettuata a secco o ad umido, con diversi tipi di mulino (Peco, 1991; Aliprandi, 1975; T. Emiliani ed E. Emiliani, 1982; De Pretis et al., 1988; De Pretis et al., 1984). Per la macinazione a secco le materie prime non devono contenere più del 3-4% d'acqua, per evitare fenomeni di impaccamento, che limiterebbero pesantemente l'efficienza e l'efficacia del processo. La macinazione ad umido viene effettuata in mulini rotativi a tamburo (Ferrari, 1985), aggiungendo all'impasto una quantità d'acqua dell'ordine del 30-40%. Nel primo caso si ottiene una polvere pressochè secca, nel secondo caso una sospensione acquosa, detta barbottina, con un contenuto d'acqua dell'ordine di quello sopra indicato. A seconda del metodo di formatura che verrà adottato, tali prodotti potranno essere sottoposti a processi per la regolazione del contenuto d'acqua.

In generale, la macinazione ad umido consente di ottenere finezze granulometriche superiori (Nasseti et al., 1992). Per quanto concerne questo aspetto, conviene ricordare che quanto maggiore è la finezza di macinazione, tanto più estesa risulta la superficie specifica, e quindi la reattività delle particelle dell'impasto in fase di cottura. La macinazione ad umido consente quindi di esaltare l'attitudine di un impasto a fornire microstrutture a elevata compattezza (greificate) anche con cicli di cottura rapidi e a temperature inferiori (a parità, ovviamente, di composizione dell'impasto e di ogni altra condizione).

Oltre a ciò, quanto maggiore è la finezza di macinazione, tanto migliore sarà l'omogeneità della struttura del prodotto, e tanto minori gli effetti negativi associati a eventuali impurezze della materia prima.

La macinazione ad umido, inoltre, consente una migliore omogeneizzazione dell'impasto, configurandosi come una scelta obbligata per la preparazione di impasti preparati in stabilimento a partire da materie prime distinte, e diverse per quanto concerne durezza e macinabilità. La macinazione a secco è pertanto limitata alla preparazione di impasti ottenuti da una materia prima unica, o da miscele di materie prime simili.

### 1.2.3.2 Formatura

La formatura è la fase nella quale si conferisce all'impasto, preparato secondo le modalità precedentemente descritte, la forma del manufatto che si vuole realizzare.

I metodi di formatura utilizzati per i prodotti ceramici in esame sono tre e possono essere classificati in funzione del contenuto d'acqua dell'impasto di partenza, cui corrispondono diversi livelli di pressione necessaria a deformarlo plasticamente, fino a fargli assumere la forma voluta (Peco, 1991; Aliprandi, 1975; T. Emiliani ed E. Emiliani, 1982) e anche in funzione delle forme realizzabili. In ordine crescente del contenuto d'acqua dell'impasto, i metodi di formatura sono i seguenti: pressatura, estrusione, e colaggio.

La pressatura consiste nella compattazione di polveri, aventi umidità del 5-7% a seconda del tipo di impasto e di prodotto. La pressione applicata, normalmente variabile da 20 a 50 MPa, deforma,

riassetta e pone in intimo contatto i granuli di impasto, con il risultato di ottenere un prodotto compattato crudo dotato di caratteristiche meccaniche sufficienti a resistere alle sollecitazioni che il pezzo dovrà subire nella successiva lavorazione, fino alla cottura. Le presse oggi maggiormente diffuse sono di tipo oleodinamico (presse idrauliche). La pressatura viene effettuata in due o più tempi (cioè con due o più discese del punzone nello stampo): ciò allo scopo di consentire un'efficace espulsione dell'aria dalla massa (espulsione che avviene infatti dopo la prima compressione, allorché il punzone viene allontanato dallo stampo).

La pressione di formatura riveste una notevole importanza. Si è infatti osservato che un suo aumento provoca una riduzione sia del ritiro che della porosità del prodotto (Sandrolini e Palmonari, 1971). In particolare, si sono osservati una dipendenza lineare del ritiro e dell'assorbimento d'acqua dal logaritmo della pressione di formatura.

Per alcuni prodotti ceramici si fa ricorso anche a tecniche di pressatura isostatica.

Il composto da formare mediante estrusione consiste in una pasta, con un contenuto d'acqua variabile dal 15 al 20%. Tale pasta viene alimentata da un apparecchio propulsore (a elica, a cilindro o a stantuffi), disaerata (mediante passaggio in una camera sotto vuoto) per migliorarne la plasticità, e costretta a passare attraverso una filiera, a profilo prestabilito. Il nastro continuo di pasta che si ottiene viene tagliato in pezzi di dimensione prefissata. Il componente estruso può essere ulteriormente sagomato per stampaggio (per esempio nel caso delle tegole).

L'impasto per il colaggio è nella forma di una sospensione acquosa con un contenuto d'acqua variabile dell'ordine del 30-40%. Tale "barbottina", nelle tradizionali tecniche di colaggio, viene versata in uno stampo di gesso, riprodotto la forma, spesso complessa, del manufatto che si intende realizzare. Il gesso assorbe l'acqua dal materiale colato e si ha dunque un effetto rassodante, concomitante con la progressiva riduzione del contenuto d'acqua. Dopo un periodo di tempo prestabilito (dell'ordine di alcune ore), il componente formato viene estratto dallo stampo e avviato alle successive fasi di lavorazione.

I metodi di colaggio sono due. Il primo è il colaggio in cavo, per il quale si usano stampi che riproducono la forma della superficie esterna di un recipiente cavo. La sospensione viene versata nello stampo, sulle pareti del quale avviene l'addensamento di uno strato dello spessore voluto. La barbottina in eccesso viene rimossa e il pezzo viene lasciato essiccare fino al momento della cottura. Il secondo metodo, il colaggio solido, utilizza stampi che definiscono la forma di tutte le superfici del pezzo, cosicché è necessario riempirli completamente con la sospensione.

Le barbottine per colaggio debbono essere stabili e fluide anche con contenuti d'acqua relativamente limitati (25-30%). A questo scopo si utilizzano idonei deflocculanti (fra i più usati, carbonato e silicato di sodio o polielettroliti).

### 1.2.3.3 Essiccazione

L'essiccazione ha lo scopo di allontanare dai pezzi formati l'acqua di impasto, in modo accuratamente controllato, così da salvaguardare l'integrità e la regolarità di forma e dimensione dei pezzi. La rimozione dell'acqua si sviluppa in due stadi distinti: (a) un processo di diffusione dell'acqua liquida all'interno del corpo ceramico, per mezzo del quale essa raggiunge la superficie del pezzo, e (b) un processo di evaporazione dell'acqua dalla superficie del pezzo stesso (F. Singer e S.S. Singer, 1979; Peco, 1991). Il successo dell'essiccazione, in termini di riduzione dell'umidità e di salvaguardia dell'integrità e della regolarità di forma e dimensioni del pezzo, dipende dal reciproco rapporto e dall'equilibrio che, nell'essiccatoio, si riesce a instaurare fra i suddetti stadi del processo. Giova ricordare che la diffusione dell'acqua avviene attraverso la porosità del materiale e che l'essiccazione provoca un progressivo avvicinamento e riassetamento delle particelle di impasto, e quindi una progressiva compattazione accompagnata da un ritiro dimensionale. I criteri su cui si basano la progettazione e la gestione degli essiccatoi industriali partono appunto da queste considerazioni. Il fluido essiccante normalmente impiegato è l'aria calda, che viene utilizzata in modo da realizzare sia il riscaldamento del materiale, così da favorire la diffusione dell'acqua dall'interno verso la superficie, sia l'evaporazione e il trasporto dell'acqua stessa dalla superficie dei pezzi. Tutto ciò deve avvenire nell'essiccatoio in condizioni tali da non provocare essiccazioni differenziate da una zona all'altra di uno stesso pezzo, ovvero variazioni dimensionali che comportino stati

tensionali pericolosi. Inoltre è da evitare una compattazione superficiale troppo rapida, che può ostacolare la fuoriuscita dell'acqua contenuta all'interno del pezzo.

Generalmente, l'essiccazione viene eseguita a temperature minori di 100°C e, per un pezzo di materiale ceramico di grosse dimensioni, può durare fino a 24 ore.

Sono state sperimentate anche tecniche di essiccazione a raggi infrarossi e a microonde (Nasseti e Timellini, 1990), con l'obiettivo di rendere il processo più rapido ed efficace. Della tecnica a raggi infrarossi esistono già significative esperienze e applicazioni a livello industriale, soprattutto nel settore delle piastrelle.

#### 1.2.3.4 Cottura

La cottura è il processo mediante il quale i materiali ceramici acquisiscono caratteristiche meccaniche adeguate alle diverse utilizzazioni e corrispondenti proprietà di inerzia chimico-fisica. Il conseguimento di tali caratteristiche è riconducibile alle trasformazioni chimiche e fisiche che si verificano nel corso del trattamento.

I cambiamenti che avvengono nella struttura dei materiali ceramici durante la cottura non sono completamente conosciuti a causa della loro complessità. La tabella 1.3 riporta un sommario delle trasformazioni chimiche che avvengono al variare della temperatura (Norton, 1974). In particolare, a partire dai 900°C, si ha la formazione di silico-alluminati complessi, i quali impartiscono al corpo ceramico le particolari proprietà fisico-meccaniche.

**Tabella 1.3.** Trasformazioni con la temperatura in un ceramico.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Reazioni</i>
Fino a 200	Perdita di umidità
450	Deossidrilazione
500	Ossidazione della materia organica
573	Trasformazione del quarzo, lieve variazione volumetrica
980	Si forma spinello, inizia il ritiro
1000	Si forma mullite

Inoltre, a temperature sufficientemente elevate, in dipendenza della composizione chimica del sistema in esame, si verifica il fenomeno della sinterizzazione. Con il termine “sinterizzazione” si intende il processo di densificazione di un compatto di polveri, che comprende la rimozione della porosità tra le particelle di partenza, la coalescenza e la formazione di forti legami tra particelle adiacenti. Gli aspetti fondamentali della fenomenologia della sinterizzazione verranno discussi nella trattazione dei materiali ceramici avanzati (paragrafo 1.3.4). Per ora basti dire che essa, contribuendo alla densificazione e alla diminuzione della porosità, ha un ruolo fondamentale nell’impartire le desiderate proprietà fisico-meccaniche al prodotto ceramico finale.

Alcuni prodotti ceramici quali la porcellana, i prodotti strutturali di argilla e alcuni componenti elettronici contengono una fase vetrosa. Ciò è conseguenza della comparsa, durante la cottura, di una fase liquida, che favorisce la densificazione del materiale per effetto dei più rapidi trasporti di materia. Durante il raffreddamento, tale fase

liquida si consolida, formando una matrice vetrosa che lega le particelle non fuse tra di loro e producendo così una massa impermeabile dotata di notevole resistenza meccanica.

La cottura viene eseguita, per la maggior parte dei materiali in esame, in forni continui costituiti da una galleria, percorsa dal prodotto (Padoa, 1975). I bruciatori sono ubicati nella parte mediana, e i prodotti della combustione percorrono il forno in direzione dell'ingresso, e quindi in controcorrente rispetto al materiale, provvedendo al suo preriscaldamento. La parte terminale del forno è la zona di raffreddamento attraverso la quale il materiale è portato dalla temperatura di cottura a una temperatura a cui i pezzi possano essere estratti dal forno senza pericolo per la loro integrità. La curva termica viene scelta tenendo conto delle particolari trasformazioni e il ciclo, anche come durata, è stabilito in modo che venga assicurata, sezione per sezione, una temperatura sufficientemente omogenea all'interno della carica e di ogni singolo pezzo. La durata del ciclo è quindi funzione del rapporto tra la superficie della carica, esposta agli scambi termici per convezione e irraggiamento con l'ambiente del forno, e il volume della carica stessa. Quando questo rapporto è basso, come per esempio nei forni per piastrelle o per laterizi ad alta sezione di carico, in cui il prodotto viene movimentato su carrelli caricato in pile, il ciclo termico è relativamente lungo (fino a oltre 20 ore). Quando questo rapporto è alto, come per esempio nei forni monostrato per piastrelle, in cui le piastrelle percorrono il forno in singolo strato, il ciclo termico si abbrevia considerevolmente (cottura "rapida" con cicli da 30 a 70 minuti). La cottura rapida rappresenta una delle più importanti innovazioni introdotte negli ultimi anni nell'industria



ceramica, in particolare nel settore delle piastrelle (Carnevali et al., 1981). I forni monostrato attualmente in esercizio, che hanno praticamente soppiantato i forni a tunnel tradizionali a carrelli, prevedono la movimentazione del prodotto su rulli, per cui il forno deve provvedere al riscaldamento solo del prodotto utile, e non anche dei carrelli e della supporteria. Il vantaggio principale è una consistente riduzione dei consumi energetici, a cui sono associati ulteriori vantaggi per quanto concerne sia la qualità del prodotto e la resa produttiva (migliore uniformità di cottura), sia la gestione della produzione (maggiore flessibilità e possibilità di automazione nell'esercizio e nel controllo, minore inquinamento atmosferico).

Nella tabella 1.4 vengono riportati, per ciascuna delle classi di ceramici tradizionali di interesse ingegneristico (laterizi, piastrelle, sanitari, refrattari, e porcellane tecniche), gli intervalli di temperatura caratteristici del processo di cottura.

**Tabella 1.4.** Temperature caratteristiche del processo di cottura, per le differenti classi di ceramici tradizionali di interesse ingegneristico.

<i>Classe</i>	<i>Temperatura di cottura (°C)</i>
Laterizi	950-1000
Piastrelle	1000-1220
Sanitari	1230-1280
Refrattari	1350-1600
Porcellane tecniche	1250-1450

## 1.2.4 Smaltatura

### 1.2.4.1 Considerazioni generali

L'operazione di smaltatura consiste nell'applicazione di un rivestimento vetroso su un supporto ceramico di origine argillosa, allo scopo di rendere la superficie impermeabile o inassorbente, più dura e più resistente, più agevolmente pulibile, esteticamente più bella (per quanto concerne colore, brillantezza, decorazione ecc.).

Le piastrelle ceramiche hanno rappresentato da tempo immemorabile, e rappresentano tutt'ora, un elemento insostituibile per il conferimento sia di igienicità che di aspetti artistico-decorativi nell'ambito dell'edilizia sia residenziale che commerciale.

Particolare interesse è sempre stato rivolto alle piastrelle ceramiche smaltate da rivestimento e da pavimentazione, ottenute generalmente in forni a tunnel a seguito di:

- cottura per alcune decine di ore di impasti costituiti da materie prime naturali contenenti elevate quantità di carbonati di calcio e magnesio;
- successiva smaltatura dei cotti (*biscotti*) ottenuti;
- seconda cottura per il consolidamento degli smalti.

Tali prodotti vengono definiti genericamente a “bicottura tradizionale” e rappresentano attualmente una quantità esigua della produzione di piastrelle ceramiche, che vengono invece oggi giorno fabbricate prevalentemente mediante:

- a) Monocottura (cottura simultanea di supporto e smalto) rapida in forno a rulli di impasti costituiti da materie prime naturali ad

elevato contenuto di carbonati di calcio e magnesio, formati mediante pressatura, smaltati e cotti con un ciclo di cottura della durata di circa 40 min. Il prodotto ottenuto viene genericamente definito “monoporoso”.

- b) Bicottura (prima cottura del supporto e successiva cottura dello smalto) rapida in forno a rulli di impasti costituiti da materie prime naturali ad elevato contenuto di carbonati di calcio e magnesio, formati mediante pressatura, cotti (“prima cottura”) con un ciclo di cottura della durata di circa 40 min, successivamente smaltati e cotti (“seconda cottura”) con un ciclo della durata approssimativa del precedente. Il prodotto ottenuto viene genericamente definito “bicottura rapida”.

La monocottura porosa e la bicottura rapida hanno sicuramente raggiunto valenze tecniche ed estetiche paragonabili, e senza dubbio spesso superiori, a quelle della passata “bicottura tradizionale” e possono ritenersi due tipologie di prodotto complementari.

L'aumento delle dimensioni dei formati, di effetti di superficie sempre più simili ai marmi naturali, permette a queste tipologie di prodotti ceramici di competere sempre più con gli altri materiali naturali, avendo anche caratteristiche tecniche senza dubbio superiori.

#### 1.2.4.2 Composizione degli smalti

Gli smalti rappresentano, come si è visto, il sistema con cui si ottiene il rivestimento della piastrella ceramica. Le funzioni alle quali assolve uno smalto sono essenzialmente due:

- TECNICA. Impermeabilizzazione e funzionalizzazione meccanica della superficie;
- ESTETICA. Miglioramento dell'apparenza della superficie della piastrella.

Gli smalti sono essenzialmente dei vetri e ne possiedono tutte le caratteristiche chimiche, fisiche e meccaniche.

Il componente fondamentale di uno smalto è rappresentato dalla cosiddetta *fritta*. Essa è un vetro silicatico ottenuto per fusione delle materie prime e successivi raffreddamento per colaggio in acqua, granulazione ed essiccazione (processo noto come *frittaggio*).

Per l'ottenimento degli smalti si utilizzano fritte di definite composizione e caratteristiche, in funzione degli effetti che si intende raggiungere, a cui vengono generalmente aggiunti altri componenti (minerali argillosi, pigmenti, opacizzanti, ossidi o composti inorganici in genere, ecc...) per scopi specifici (plastificazione della sospensione dello smalto durante l'applicazione, colorazione, opacizzazione, miglioramento delle proprietà funzionali della superficie, ecc.).

L'applicazione dello smalto sulla superficie del pezzo ceramico avviene mediante un trattamento termico nel corso del quale lo smalto rammollisce, assumendo via via un'adeguata fluidità, onde assicurare una buona stesura, un completo e uniforme ricoprimento della superficie, un buon ancoraggio al supporto, nonché la possibilità di evoluzione dei gas e dei vapori sviluppatasi in cottura dal supporto o dallo smalto stesso.

La temperatura del trattamento termico, oltre a consentire la realizzazione delle condizioni suddette, deve naturalmente essere compatibile con il supporto cui lo smalto è applicato. La necessità di

contenere la temperatura di cottura dello smalto a livelli compatibili con il supporto impone l'introduzione di sostanze vetrogene, più bassofondenti (per esempio soda, borace, carbonato di bario, ossidi di piombo, zinco, ecc.).

La composizione dello smalto, oltre che in funzione delle caratteristiche tecniche ed estetiche che ci si propone di ottenere, viene scelta tenendo conto della citata esigenza, e anche della necessità di assicurare un adeguato accordo dilatometrico con il supporto.

Uno smalto può essere trasparente (cristallina) o opaco e variamente colorato. Gli opacizzanti sono in genere composti a base di ossidi di stagno e di zirconio, mentre i coloranti (o pigmenti) sono generalmente ottenuti con l'impiego di ossidi di metalli di transizione (Co, Ni, Cu, Mn, Cr ecc.).

Gli smalti vengono applicati, nella maggior parte dei casi, nella forma di sospensione acquosa, con diverse tecniche, in funzione del tipo di prodotto, dello spessore di applicazione, del tipo di tessitura superficiale o degli effetti estetici che si intendono ottenere.

I risultati estetici raggiunti con gli smalti industriali sono da ritenersi molto interessanti ed impensabili fino ad alcuni anni fa. La ricerca tecnica, grafica e di nuove tecnologie di decorazione (serigrafia, ecc.) permetteranno di raggiungere risultati ancora più interessanti.

### 1.2.4.3 Pigmenti ceramici

L'aspetto estetico ed in particolare il colore rappresentano spesso il parametro condizionante per l'acquisto di un materiale ceramico o vetroso, la cui scelta è raramente determinata dalle peculiari proprietà funzionali. Tra i vari possibili metodi di colorazione, la maniera più efficace per impartire un colore stabile ad un prodotto ceramico è, per ragioni sia tecniche che economiche, l'utilizzo di un pigmento.

I pigmenti inorganici naturali e sintetici, prodotti e commercializzati sotto forma di polveri fini, sono parte integrante di molti rivestimenti decorativi e protettivi e sono utilizzati per la colorazione massiva di molti materiali, come per esempio smalti, materiali ceramici, porcellane.

In tutte queste applicazioni i pigmenti sono dispersi nella matrice da colorare formando una miscela eterogenea. Poiché non si devono disciogliere nella matrice, una delle più importanti caratteristiche dei pigmenti per materiali ceramici è la stabilità termica alle temperature di cottura dei pezzi e la stabilità chimica rispetto alle fasi, spesso anche fluide, che durante la cottura si vengono a formare per l'azione dei promotori di sinterizzazione o delle fritte vetrose.

La selezione di un pigmento per la decorazione ceramica richiede, per quanto detto, non solo la conoscenza delle sue caratteristiche chimico-fisiche, ma anche della sua reattività verso gli altri componenti dell'impasto ceramico.

In generale, si definisce pigmento un particolato solido, organico o inorganico, bianco, nero, colorato o fluorescente, che sia

insolubile nel substrato nel quale viene incorporato e che non vada a reagire chimicamente e fisicamente con esso (Lewis, 1988; Bonamartini Corradi, 1996).

I pigmenti possono essere classificati in quattro diverse categorie a seconda di come i cromofori vengono incorporati nella struttura cristallina di base:

- I. Pigmenti strutturali: il cromoforo è stechiometricamente incorporato nella struttura cristallina come nei pigmenti tipo spinello, ad esempio  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (Ferrari et al., 1995);
- II. Soluzioni solide: il cromoforo entra nella struttura cristallina andando a sostituire uno degli ioni strutturali. E' questo il caso degli ioni V(IV) o Pr(IV) nel cristallo di  $\text{ZrSiO}_4$  che danno rispettivamente la colorazione blu e la colorazione gialla alla matrice di  $\text{ZrSiO}_4$  bianca (Berry et al., 1984);
- III. Pigmenti ad adsorbimento (anche conosciuti come "mordenti"): il cromoforo, sotto forma di particelle colloidali, si trova adsorbito sulla superficie della struttura come risultato di forze di chemiadsorbimento molto forti (White, 1990), come nel caso del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nello sfene  $\text{CaSnSiO}_5$  (pigmenti rosa stagno-cromo) (Shaw, 1968);
- IV. Pigmenti ad inclusione: ossidi colorati che hanno un'alta instabilità al contatto con vetri, supporti o smalti, vengono resi utilizzabili attraverso il loro inglobamento mediante sinterizzazione in una matrice vetrosa o cristallina estremamente stabile dal punto di vista chimico e termico. Due esempi di questa classe di pigmenti sono le molecole cromofore  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Eppler, 1977) e  $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$  (Lambies e Rincòn, 1981) inglobate in matrice di silicato di zirconio.

Tra i possibili metodi di classificazione dei pigmenti inorganici, quella storicamente utilizzata, ma non del tutto soddisfacente, è la suddivisione dei pigmenti inorganici in naturali e sintetici. I pigmenti naturali sono quelli reperibili in natura e per un periodo molto lungo essi furono i soli pigmenti conosciuti e utilizzati. Uno degli inconvenienti maggiori per il loro utilizzo nella produzione di serie è la scarsa riproducibilità se provenienti da località diverse. Infatti, essi possono avere diversa genesi, quindi risultano scarsamente omogenei e generalmente contengono diversi tipi e quantità di impurezze. I pigmenti sintetici si differenziano da quelli naturali poiché vengono preparati dall'uomo mediante procedimenti chimici. Il metodo industrialmente più utilizzato prevede la calcinazione di precursori contenenti elementi di transizione. In questo caso, la reazione allo stato solido prevede l'utilizzo di differenti tipi e quantitativi di mineralizzatori (fino al 10% in peso) con lo scopo di abbassare le temperature di sintesi, che variano dai 500 ai 1400°C a seconda dei sistemi.

I pigmenti inorganici sintetici presentano le seguenti caratteristiche:

- possono essere prodotti ad un più elevato grado di purezza chimica ed uniformità;
- possono essere studiati e formulati per ottenere colorazioni difficilmente ottenibili con pigmenti inorganici naturali;
- presentano una maggiore stabilità termica e chimica che ne permette l'utilizzo nella colorazione di materiali ottenuti ad elevata temperatura;
- sono più costosi dei pigmenti inorganici naturali.



Tali pigmenti perciò risultano competitivi rispetto ai pigmenti inorganici naturali soltanto se li possono sostituire con un effetto estetico apprezzabile e con una quantità di pigmento minore, così da rendere il loro utilizzo anche economicamente vantaggioso.

Al di là delle possibili classificazioni, il valore di un pigmento dipende dalle sue proprietà ottiche e fisiche. Queste a loro volta dipendono direttamente dalla struttura cristallina del pigmento, dalle sue caratteristiche fisiche, come distribuzione granulometrica, forma delle particelle e grado di agglomerazione, e chimiche, quali composizione, purezza, stabilità.

Le proprietà ottiche più importanti da considerare sono l'abilità del pigmento a rendere opaca la matrice in cui sono dispersi (capacità opacizzante) e a sviluppare colore (capacità pigmentante).

L'opacità di un pigmento, ovvero la capacità di prevenire la trasmissione della luce attraverso la matrice, dipende dalle dimensioni delle sue particelle e dalla differenza tra l'indice di rifrazione del pigmento e quello della matrice nella quale il pigmento è disperso. Un pigmento con particelle di dimensioni comprese tra 0,16 e 0,28  $\mu\text{m}$  fornisce la massima dispersione della luce visibile. Per i pigmenti ceramici, inoltre, il pigmento deve avere un indice di rifrazione che differisca apprezzabilmente da quello della matrice in modo da aumentare il grado di opacità. L'indice di rifrazione di molti smalti è 1,5-1,6 e quindi l'indice di rifrazione dell'opacizzante deve essere significativamente maggiore o minore di tale valore.

Il colore di un pigmento è dovuto invece al fatto che le particelle assorbono radiazioni di specifiche lunghezze d'onda dello spettro della luce visibile, disperdendo il resto. In particolare, pigmenti

bianchi disperdono l'intero spettro della luce visibile più efficacemente di quanto non la assorbano; pigmenti neri si comportano esattamente al contrario.

La tendenza di un pigmento a disciogliersi nella matrice durante l'applicazione industriale dipende dall'area superficiale specifica, e quindi dalla distribuzione granulometrica del pigmento. Tanto più fine è il pigmento, tanto maggiore è la sua tendenza a disciogliersi nella matrice. La determinazione della distribuzione granulometrica ottimale diventa quindi un compromesso tra considerazioni di velocità di dissoluzione e capacità pigmentante. Per la maggior parte delle applicazioni industriali, i pigmenti devono avere dimensioni delle particelle compresa tra 0,1 e 10  $\mu\text{m}$ .

Il colore di un pigmento è usualmente definito utilizzando il metodo di CIELAB (Johnston, 1973) che misura l'intensità dell'assorbimento nella regione del visibile a tre determinate lunghezze d'onda che, correlate ai valori dell'intensità di assorbimento di uno standard bianco ( $\text{BaCO}_3$ ) e matematicamente elaborate, permettono di ottenere tre parametri  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  che definiscono lo spazio colore di Hunter. Questi parametri rispettivamente definiscono la lucentezza, e la predominanza delle componenti rosso/verde (da  $+a^*$  a  $-a^*$ ) e giallo/blu (da  $+b^*$  a  $-b^*$ ). Riportando in grafico questi tre parametri si ottiene il diagramma cromatico CIELAB in cui sono riportati i maggiori pigmenti ceramici.

Numerosi altri fattori sono poi da tenere in considerazione nella scelta di un pigmento per una specifica applicazione: tra questi i più restrittivi sono i requisiti di stabilità chimica imposti dal processo industriale. Per essere utilizzato industrialmente, infatti, un pigmento

deve essere compatibile con gli altri componenti dello smalto o del corpo ceramico che deve colorare senza andare a reagire chimicamente con essi. Un pigmento per smalti, ad esempio, deve essere stabile alla temperatura di cottura dello smalto, tra i 1000 e 1200°C, e alla corrosione dei fondenti presenti nella composizione.

Nel settore ceramico i pigmenti vengono utilizzati nella produzione di piastrelle da pavimentazione e rivestimento, sia nella preparazione degli smalti (colorazione del rivestimento) che nella colorazione del supporto di piastrelle non smaltate (grès porcellanato). Con le nuove tecnologie di cottura, alla notevole riduzione dei tempi, corrisponde un generalizzato aumento della temperatura dei trattamenti termici che ha messo in difficoltà il settore dei pigmenti. I pigmenti inorganici tradizionali, applicabili fino a temperature non superiori ai 1160-1180°C, sono risultati inadatti ad essere utilizzati in applicazioni che raggiungono i 1250°C come richiesto per la cottura industriale dei prodotti ceramici emergenti. Le moderne tecnologie di cottura delle piastrelle ceramiche non smaltate ad elevato grado di sinterizzazione richiedono, dunque, pigmenti caratterizzati da elevata stabilità termica, migliore capacità pigmentante, sviluppo di colorazioni inusuali in tempi di cottura sempre più brevi nonché elevata stabilità chimica nei confronti delle fasi cristalline e soprattutto vetrose che si generano durante i processi di cottura e/o sinterizzazione. Per questo anche nel settore dei pigmenti ceramici vengono sperimentati metodi di sintesi sempre più raffinati, utilizzati generalmente per i ceramici avanzati. Questi metodi alternativi, quali precipitazione e idrolisi di soluzioni (REF), combustion synthesis (REF), trattamenti termici a microonde (REF), meccanosintesi (REF),

anche se generalmente più costosi, portano, come dimostrato dagli autori (Bondioli et al., 1997; Bondioli et al., 1998; Anselmi-Tamburini et al., 1998), all'ottenimento di pigmenti con elevate proprietà fisiche (dimensione e forma delle polveri strettamente controllata) ed ottiche (maggiore capacità pigmentante).

## 1.3 I materiali ceramici avanzati

### 1.3.1 Le applicazioni

Allo stato attuale non c'è una definizione ufficiale per i ceramici avanzati. L'orientamento di organismi internazionali deputati a formulare una definizione, prevede che tra i materiali ceramici avanzati non dovrebbero essere inseriti i vetri e i materiali sotto forma di cristallo singolo. Una possibile definizione sarebbe: "I materiali ceramici avanzati sono prodotti inorganici, non metallici, policristallini, provvisti di rilevanti prestazioni strutturali e/o funzionali".

Per prestazioni "strutturali" s'intende la capacità del ceramico di resistere a sollecitazioni meccaniche e all'usura in condizioni di temperatura e pressioni molto elevate. Mentre vengono considerate "funzionali" le eventuali proprietà elettriche, elettroniche, ottiche e magnetiche che essi possono presentare in particolari condizioni di temperatura, pressione e composizione dell'ambiente circostante.

Come già detto nel paragrafo 1.1, mentre i ceramici tradizionali vengono ottenuti da materie prime largamente diffuse in natura

(argilla, silice e feldspato), i ceramici avanzati sono prodotti da materie prime molto spesso di sintesi e sono tipicamente composti puri o quasi puri, formati soprattutto da ossidi, carburi o nitruri. Esempi di ceramici avanzati sono rappresentati dall'allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), dal nitruro di silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), dal carburo di silicio ( $\text{SiC}$ ) e dalla zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ).

A questo proposito giova sottolineare che, salvo alcuni casi, in genere non si tratta di materiali veramente nuovi, ma di nuove applicazioni di materiali già noti, le cui caratteristiche sono state migliorate e portate ai valori massimi raggiungibili con le tecniche disponibili. Non di rado, infatti, le prestazioni dei materiali ceramici possono essere ritenute “tradizionali” o “avanzate” a seconda della purezza della materia prima e dell'accuratezza del processo produttivo. Per esempio, lo stesso materiale “allumina” può essere impiegato nell'ingegneria meccanica come abrasivo (tradizionale) oppure come utensile (avanzato), nell'ingegneria elettrica come isolante ovvero nell'elettronica come supporto per circuiti integrati e nell'ingegneria biomedica come materiale per artroprotesi.

Nel corso degli anni, grazie al controllo dell'intero processo produttivo sempre più accurato, si è ottenuto un crescente miglioramento della microstruttura e, conseguentemente, delle prestazioni cui ha corrisposto una continua espansione degli impieghi, come illustrato in tabella 1.5 (Brook, 1991; Parker Earl, 1973; Richerson, 1992; Vincenzini, 1991).

**Tabella 1.5.** Applicazioni dei materiali ceramici avanzati.

<i>Funzioni</i>	<i>Proprietà</i>	<i>Applicazioni</i>	<i>Materiali</i>
Meccaniche	Caratteristiche di attrito	Lubrificanti solidi	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C BN
	Lubrificazione solida	Abrasivi e utensili	TiC TiN TiB <sub>2</sub>
	Resistenza all'abrasione	Anelli di tenuta	B <sub>4</sub> CWC
	Resistenza meccanica	Parti di macchine di alta precisione e lunga durata	ZrB <sub>2</sub> SiC Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ZrO <sub>2</sub>
	Durezza e resistenza allo scorrimento viscoso		
Termiche	Coefficiente di dilatazione termica	Rivestimenti di forni	SiC TiC TiB <sub>2</sub>
	Resistenza agli sbalzi termici	Elettrodi per alta temperatura	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> BeO MgO
	Isolamento	Pozzi di calore per l'elettronica	ZrO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Conduttività e capacità Refrattarietà	Barriere termiche	
Nucleari	Resistenza alle radiazioni	Combustibili nucleari	UO <sub>2</sub> UC US
	Refrattarietà e resistenza meccanica all'alta temperatura	Rivestimenti e materiali per schermatura	ThS SiC B <sub>4</sub> C Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BeO
Ottiche	Trasparenza	Lenti ottiche per HT	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgO
	Trasmissione	Lampade a vapore Na, Hg	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> CdS
	Polarizzazione	Fibre ottiche, diodi	ZrO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> ZnS
	Fluorescenza	Fonti per radar laser	

<i>Funzioni</i>	<i>Proprietà</i>	<i>Applicazioni</i>	<i>Materiali</i>
Elettriche Magnetiche	Isolanti e conduttori	Resistenze-	Ferriti
	Semiconduttori	capacità	Pervskiti
	Dielettrici	Sensori e	SnO ZnO
	piezoelettrici	trasduttori	SiO <sub>2</sub>
	Magneti-elettrodi	Oscillatori e pile	BeO SiC
	MHD	Ricevitori	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Chimiche Biologiche	Superconduttori	antenne e memorie calcolatori	
	Adsorbimento e catalisi	Catalizzatori,	Zeoliti,
	Membrane e filtri	Filtri	MgO
	Biocompatibilità	Endoprotesi,	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Inerzia chimica	supporti	SnO <sub>2</sub>
		Sensori gas e temperatura	ZrO <sub>2</sub>
		Reattori inerti	Apatite

### 1.3.2 La preparazione delle polveri ceramiche

La produzione di ceramici avanzati richiede l'utilizzazione di polveri di elevata purezza e uniforme granulometria. Esse si possono ottenere da materie prime naturali attraverso una serie di trattamenti chimici di purificazione oppure tramite la sintesi di prodotti chimici più semplici.

Una polvere ideale dovrebbe avere composizione chimica e purezza rigorosamente controllate, dimensione delle particelle micronica o submicronica, assenza di agglomerati, distribuzione stretta e centrata intorno al valore medio con morfologia sferica. Essendo la qualità della polvere ceramica un fattore critico della

produzione dei ceramici avanzati, nel seguito vengono fornite alcune informazioni sulla loro sintesi e produzione.

### 1.3.2.1 Produzione per reazione allo stato solido

Tale metodo prevede una miscelazione e un trattamento ad alta temperatura delle materie prime. Durante il processo si formano le nuove fasi per reazione allo stato solido, durante il quale il trasporto di materia avviene per diffusione. Il prodotto viene macinato e non è insolito che la cottura e la macinazione siano ripetute più volte al fine di assicurare la reazione completa e omogenea.

Tra le sostanze prodotte con questo metodo ritroviamo: polveri di spinello cubico ( $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) o di ferrite di bario esagonale ( $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), titanato di bario ( $\text{BaTiO}_3$ ), cordierite ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) e carburo di silicio ( $\text{SiC}$ ).

Una variante del sistema descritto può essere quello della fusione delle polveri reagenti. In questo caso esse vengono esposte ad un arco elettrico ad alta intensità che permette di raggiungere anche  $6000^\circ\text{C}$ . A seguito del raffreddamento si formano nuove fasi cristalline che vengono trattate con un metodo molto simile al precedente. In pratica questa è la tecnologia applicata ai refrattari elettrofusi, con la quale si possono ottenere ossidi e loro combinazioni ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ), mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), spodumene ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ) ma anche carburi:  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$  e  $\text{B}_4\text{C}$ .



### 1.3.2.2 Produzione tramite decomposizione termica

Si possono produrre ossidi ceramici per trattamento termico a temperature uguali o leggermente superiori a quella di decomposizione termica dei rispettivi carbonati, nitrati, acetati, ossalati ecc. secondo lo schema:  $A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$ , dove A, B e C rappresentano composti allo stato solido (s) o gassoso (g).

In questo modo si possono produrre  $Al_2O_3$ , MgO,  $BaTiO_3$ , (Ni, Zn) $Fe_2O_4$ , SiC, ecc. Ovviamente, nel caso di ossidi misti, in sequenza alla decomposizione, è prevista una reazione allo stato solido, governata ancora dalla diffusione ma facilitata dal fatto che le distanze di percorso sono ridotte al minimo.

### 1.3.2.3 Produzione di polveri in fase vapore

Questa tecnica va assumendo sempre maggiore importanza dato che consente la produzione di polveri di dimensioni nanometriche, esenti da agglomerati, sovente di forma sferica. I principali inconvenienti sono legati alla difficoltà di produrre polveri multicomponenti a composizione definita e al fatto che esse sono accompagnate da volumi considerevoli di gas, che richiedono l'impiego di sistemi di separazione complicati e non sempre quantitativi, come filtri meccanici ed elettrostatici.

I reagenti possono essere gas, liquidi o solidi che devono essere in ogni caso portati nella fase di vapore: le temperature di reazione possono raggiungere anche i 1300°C. La tecnica può prevedere reazioni gas-gas, gas-solido, e decomposizione in fase di vapore. Con

questo procedimento sono prodotte industrialmente polveri di  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e le loro combinazioni.

#### 1.3.2.4 Metodi in soluzione

Normalmente questi metodi offrono il vantaggio della semplicità di preparazione anche nel caso di composizioni complesse. L'obiettivo principale è quello di riprodurre allo stato solido l'omogeneità raggiunta a livello atomico o molecolare nel momento della soluzione. Perciò il passo più delicato è quello della concentrazione e della rimozione del solvente. Una classificazione di massima può essere fatta considerando la tecnica adottata per eliminare il solvente:

- ✓ precipitazione-filtrazione;
- ✓ evaporazione del solvente (spray-drying);
- ✓ congelamento (freeze-drying);
- ✓ sintesi idrotermale;
- ✓ processo sol-gel.

*Precipitazione-filtrazione* È la tecnica chimica tradizionale e si basa sulla preparazione di una soluzione contenente i cationi desiderati da miscelare con un appropriato agente precipitante, in genere un'altra soluzione. Il precipitato viene filtrato, lavato, essiccato e, se necessario, calcinato.

*Evaporazione (spray drying)* Il metodo più semplice per mantenere l'omogeneità di una soluzione consiste nel suddividerla in goccioline ed evaporare rapidamente il solvente. In questo modo si minimizza il

volume entro il quale può aver luogo la segregazione e la perdita dell'omogeneità. Questo obiettivo è raggiunto utilizzando un apparecchio nebulizzatore, detto atomizzatore. Le soluzioni saline sono fatte fluire in pressione attraverso un ugello che le suddivide in goccioline aventi taglia compresa tra 190 e 100 micrometri. Esse sono rapidamente essiccate da una controcorrente di aria calda tra 250 e 400°C.

I parametri critici di processo sono la viscosità e la portata di alimentazione all'ugello, le caratteristiche dell'atomizzatore e la temperatura dei gas caldi.

Questa tecnica viene utilizzata anche per le polveri ottenute dalle reazioni allo stato solido al fine di ottenere dei granuli sferoidali più facilmente colabili negli stampi.

*Congelamento (freeze drying)* Questa tecnica consente la preparazione di polveri molto fini, pure e reattive, nella forma di granuli sferoidali. Essa consiste in tre fasi: atomizzazione della soluzione in minutissime gocce, rapido congelamento delle medesime, essiccamento sotto vuoto per sublimazione del solvente. Il principale vantaggio di questa tecnica è l'ottenimento di polveri ad alta omogeneità e di composizione complessa come quella necessaria per i superconduttori ceramici ad alta temperatura critica, per esempio il composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$ .

*Sintesi idrotermale* Questo processo, relativamente recente, permette la sintesi diretta di ossidi anche complessi e garantisce un valido controllo dell'omogeneità e dell'uniformità delle caratteristiche morfologiche. La sintesi consiste nel trattare a temperatura e pressione relativamente elevate, fino a 400°C e 100 MPa, i vari reagenti,

costituiti da sali, ossidi, idrossidi, polveri metalliche in soluzione o sospensione. La nucleazione e la crescita di una nuova fase, in queste particolari condizioni, determinano la formazione di polveri submicroniche di ossidi.

La calcinazione del prodotto idrotermale non è necessaria perché esso si presenta come una polvere cristallina anidra sulla quale spesso non è neanche indispensabile procedere alla macinazione, a meno che la crescita dei cristalli non abbia ecceduto il valore previsto per la successiva utilizzazione della polvere.

*Processo sol-gel* Questa tecnica offre la possibilità di ottenere polveri di elevata omogeneità e purezza e di sintetizzare ceramici effettivamente nuovi. La sua versatilità consente di preparare, oltre alle polveri, solidi massivi, fibre, strati spessi e sottili. In particolare, tale processo consta di due stadi distinti (Segal, 1989; Thomas, 1988): nel primo si effettua la preparazione di dispersioni colloidali di ossidi o idrossidi, in cui la grandezza delle particelle disperse è, per definizione, compresa tra 1 nm e 1  $\mu\text{m}$ ; nel secondo si ha la produzione di geli monolitici, che vengono in seguito calcinati per ottenere polveri di ossidi. I vantaggi di questa procedura, rispetto ai metodi convenzionali di sintesi, sono rappresentati da temperature di reazione più basse e da una migliore omogeneità delle polveri ottenute. La Sumitomo Chemicals e la Toyosoda, entrambe giapponesi, già da alcuni anni producono polveri di allumina e zirconia utilizzando questa tecnologia.

### 1.3.3 La formatura

Nel processo produttivo la formatura è lo stadio durante il quale una certa quantità di polvere viene modellata nella forma voluta che sarà più o meno vicina a quella finale dopo il trattamento termico di sinterizzazione. La dimensione finale sarà perfezionata con operazioni di finitura.

Oltre alla forma desiderata, la microstruttura e il numero dei pezzi possono essere decisivi sulla scelta del metodo. I metodi di formatura dei ceramici avanzati possono essere suddivisi in: pressatura, formatura plastica, colatura e deposizione su nastro.

Dal momento che queste polveri non presentano plasticità, esse devono essere unite a uno o più additivi al fine di ottenere, attraverso la formatura, un pezzo (detto *verde*) con caratteristiche meccaniche tali da consentire la sua manipolazione. Questa necessità rappresenta una complicazione e talvolta viene scelto un metodo di formatura più costoso e impegnativo pur di evitare additivi che possono essere fonte di difetti nel pezzo finito.

#### 1.3.3.1 Formatura tramite pressatura di polveri

La pressatura di una polvere ceramica può essere realizzata in modi diversi: a freddo oppure a caldo, mediante pressatura uniassiale o isostatica oppure tramite pressatura a umido.

*Pressatura uniassiale a freddo* Può essere definita come la compattazione e la simultanea formatura di una polvere contenente una piccola percentuale di legante organico o di acqua (<2%) alla

pressione di qualche decina di MPa. A seconda della pressa utilizzata, meccanica o idraulica, della forma e della dimensione del pezzo, la velocità di produzione può variare da uno a qualche centinaio di pezzi al minuto.

La pressatura prevede tre stadi:

- ✓ riempimento;
- ✓ compattazione;
- ✓ estrazione.

Dopo la pressatura il pezzo presenta spesso una distribuzione disomogenea della densità: infatti è da osservare che le dimensioni del pistone, rispetto a quelle dello stampo e del pezzo, possono avere una profonda influenza sulla compattazione. Difetti comuni di pressatura monoassiale sono la laminazione e la formazione di fratture interne e localizzate che possono determinare la rottura spontanea del pezzo dopo l'estrazione e l'adesione della polvere alle pareti dello stampo. Mentre i primi inconvenienti sono da imputare principalmente alla polvere non omogenea, l'ultimo dipende per lo più dalla precisione meccanica della costruzione dello stampo e dalla sua rigidità. Comunque l'uso di lubrificanti è una pratica consigliabile nella maggior parte dei casi, purché non si preveda la preparazione di un numero molto limitato di campioni.

*Pressatura isostatica a freddo* Rispetto al metodo precedente, la pressatura isostatica consente di comprimere la polvere secondo ogni direzione e offre notevoli vantaggi: una limitata distorsione del pezzo durante la sinterizzazione, l'impiego di leganti in quantità ridotta, la possibilità di raggiungere densità più elevate e di stampare oggetti di grandi dimensioni, con rapporto altezza/diametro superiore a 200.

La polvere viene caricata in un contenitore a pareti flessibili che viene posto nella camera ove viene fatto fluire il liquido che trasmette la pressione (25-250 MPa). Un'alternativa all'utilizzo della polvere è l'introduzione nel recipiente di un compatto crudo, ottenuto tramite pressatura uniassiale: in questo modo si migliora la compattazione del pezzo.

Malgrado la maggiore lavorabilità del pezzo crudo, il difetto del sistema consiste nel fatto che le superfici dell'oggetto restano poco rifinite e che i ritmi di produzione sono piuttosto limitati.

*Pressatura uniassiale a caldo* Questa tecnica consente di realizzare la densificazione con l'applicazione simultanea di pressione e calore. I vantaggi peculiari della pressatura a caldo consistono nel fatto che si può ottenere una microstruttura a grani anche inferiori al micron. Gli svantaggi risiedono nel costo molto elevato e nella possibilità di realizzare soltanto forme molto semplici che si traducono in una bassa produttività.

L'apparecchiatura è costituita da una coppia di punzoni e da una matrice montati all'interno di un forno sistemato in una pressa: per pressioni moderate ( $<40$  MPa) si possono usare stampi di grafite, per pressioni superiori ai 120 MPa si possono utilizzare stampi in allumina o in carburo di silicio.

La grafite è comunque preferita, a causa del suo costo contenuto, della facilità di lavorazione e del basso coefficiente di dilatazione. Il principale svantaggio risiede nella sua reattività verso i ceramici e per limitare questo problema lo stampo può essere rivestito con un film di nitruro o carburo di silicio.

*Pressatura isostatica a caldo* Si tratta del processo attraverso il quale la polvere viene sottoposta simultaneamente al calore e a una pressione isostatica ottenuta tramite un gas inerte (argon, azoto) tra 70 e 300 MPa. Con questo procedimento si ottengono prodotti praticamente esenti da porosità a temperature inferiori a quelle utilizzate nella sinterizzazione libera. Con questa tecnica si possono produrre pezzi di forma anche complessa, praticamente finiti: ciò permette di ridurre i costi di lavorazione se si evitano la rettifica e la finitura superficiali che incidono molto sul costo delle altre tecniche di formatura.

*Pressatura a umido* Questa tecnica si realizza tramite la pressatura di una sospensione e la contemporanea rimozione del liquido. Una caratteristica del processo è la possibilità di ottenere un prodotto compatto crudo, di densità omogenea, se la sospensione iniziale della polvere nel liquido (barbottina) rimane costante durante il procedimento. In questo modo nel materiale compatto finale non vi saranno significative variazioni di densità.

Gli svantaggi del processo, caratterizzato da una produttività piuttosto limitata, sono rappresentati dalla durata del ciclo che comprende anche un periodo di essiccazione, non privo di rischi per l'integrità del pezzo che, in mancanza di un adeguato legante, può risultare piuttosto fragile.

### 1.3.3.2 Formatura del materiale plastico

Per utilizzare questa tecnica è necessario l'impiego di polveri miscelate con quantità relativamente abbondanti di leganti in modo da



fornire all'impasto un'elevata plasticità. La formatura viene realizzata in due modi: per estrusione e per iniezione.

*Estrusione* Questa tecnica, ampiamente utilizzata con i ceramici tradizionali, viene impiegata essenzialmente per la formatura di pezzi particolarmente sviluppati in una direzione, come possono essere i tubi oppure i supporti alveolari delle marmitte catalitiche dei motori a scoppio e delle centrali termiche.

Dato che per il confezionamento dell'impasto sono stati utilizzati quantitativi abbondanti di additivi, il loro allontanamento o la loro combustione possono porre dei problemi durante il ciclo termico della sinterizzazione del pezzo. Lo stadio dell'eliminazione del legante è un passo delicato che deve essere affrontato in laboratorio ed essere poi trasferito al processo pilota e alla produzione con molta cautela.

Il legante deve evaporare o bruciare in condizioni ben controllate, senza che la temperatura aumenti localmente perché ciò provocherebbe densificazioni differenti e un eccessivo aumento della porosità, ineliminabile con la cottura. Viceversa, non sono eliminabili i difetti della disomogeneità e della laminazione che possono derivare da una pressione non equilibrata sulla filiera o da difetti della coclea o dello stantuffo premente.

*Iniezione* Questa tecnica è utilizzata quando si vogliono realizzare oggetti di forma complicata. Come nel caso precedente, la polvere viene addizionata di un legante polimerico e di additivi speciali, caso per caso, per essere granulata e immessa nella macchina che è riscaldata in modo da conferire plasticità al legante e all'intera massa.

Questa, divenuta plastica, può essere spinta nello stampo tramite un pistone o una coclea.

I parametri che devono essere tenuti sotto controllo sono: il quantitativo di materiale introdotto nella camera di compressione, la temperatura della camera, la pressione e la velocità del pistone o della coclea e i tempi di chiusura e apertura dello stampo.

Confrontata con le tecniche di pressatura, l'iniezione può essere usata per realizzare pezzi di forma complicata grazie all'elevata fluidità della massa durante il riempimento dello stampo. Un altro vantaggio consiste nell'ottenere un compatto crudo molto omogeneo. Rispetto alla pressatura, questa tecnica presenta il difetto di cicli di produzione più lunghi, oltre il costo dello stampo e della macchina, molto più impegnativi dal punto di vista costruttivo e della manutenzione.

### 1.3.3.3 Formatura per colaggio e deposizione

Nel caso del colaggio, la polvere è miscelata con leganti e additivi in modo da conferire all'impasto caratteristiche reologiche specifiche: la massa che si ottiene deve essere molto più fluida che nel caso della formatura a "plastico" ed è molto simile a quella utilizzata per i ceramici tradizionali. Il processo è semplice, non richiede attrezzature costose e consente di realizzare forme complesse anche di notevoli dimensioni.

Le tecniche di deposizione possono utilizzare le polveri sotto forma di sospensioni più o meno fluide ovvero allo stato secco. Si

distinguono i seguenti procedimenti: deposizione su nastro continuo e deposizione a spruzzo.

*Deposizione su nastro continuo* Si tratta del processo, noto come “tape casting”, che consente di produrre film spessi o lamine di ceramica a partire da una sospensione della polvere in un fluido costituito da solvente, legante, plastificante e disperdente.

La sospensione è posta entro un contenitore e versata sul supporto costituito da un nastro continuo di plastica che scorre al di sotto. Una coppia di coltelli (doctor blades), regolabili in altezza rispetto al piano del nastro corrente, determina lo spessore. Durante lo scorrimento, il solvente evapora dall'impasto che acquista una plasticità tale da consentirne l'avvolgimento e la successiva lavorazione che comprende, di solito, punzonature, tagli, ecc., in modo da ricavare gli oggetti che saranno sottoposti al ciclo di cottura e sinterizzazione.

*Deposizione a spruzzo* Il procedimento viene spesso impiegato quando si vuole rivestire un oggetto, generalmente metallico: il sistema è basato su tecniche mediante le quali una polvere ceramica viene fusa e proiettata su una superficie. La fusione viene realizzata con tecniche diverse: mediante fiamma, arco elettrico oppure plasma.

#### 1.3.4 La sinterizzazione

Come già detto nel paragrafo 1.2.3.5, con il termine “sinterizzazione” si intende il processo di densificazione di un

compatto di polveri, che comprende la rimozione della porosità tra le particelle di partenza, la coalescenza e la formazione di forti legami tra particelle adiacenti. Questo processo costituisce la fase centrale della produzione degli oggetti ceramici, compresi quelli tradizionali, e viene impiegato anche nel settore della metallurgia, sostituendo progressivamente le tecniche della fonderia per la realizzazione di oggetti di forma complessa e di piccole dimensioni.

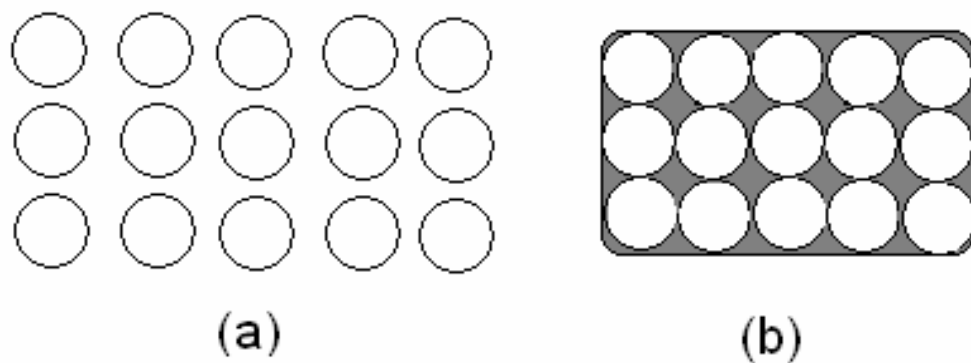
È noto che nell'impacchettamento di polveri, considerate come sferette rigide dello stesso diametro, rimane vuoto uno spazio residuo di circa il 26% del volume totale. Questo volume vuoto, naturalmente, può essere più basso se la polvere è costituita da particelle non sferiche e di dimensioni diverse, idonee a riempire gli spazi interstiziali che si formano nel contatto tra quelle più grandi.

La sinterizzazione tende a ridurre questo spazio vuoto secondo modi e meccanismi che si possono normalmente raggruppare in tre diverse tipologie.

#### 1.3.4.1 Sinterizzazione viscosa

In questo caso la composizione chimica del sistema e la temperatura usata durante il processo producono una quantità di fase liquida di composizione chimica propria, diversa dalle fasi reagenti, sufficiente a eliminare la fase gassosa inizialmente presente tra le particelle. Basta che circa il 20% del volume iniziale sia trasformato in una fase fluida per riempire la quasi totalità delle porosità iniziali. In questo modo il consolidamento delle polveri può avvenire attraverso la formazione e lo scorrimento viscoso del liquido sotto le forze di

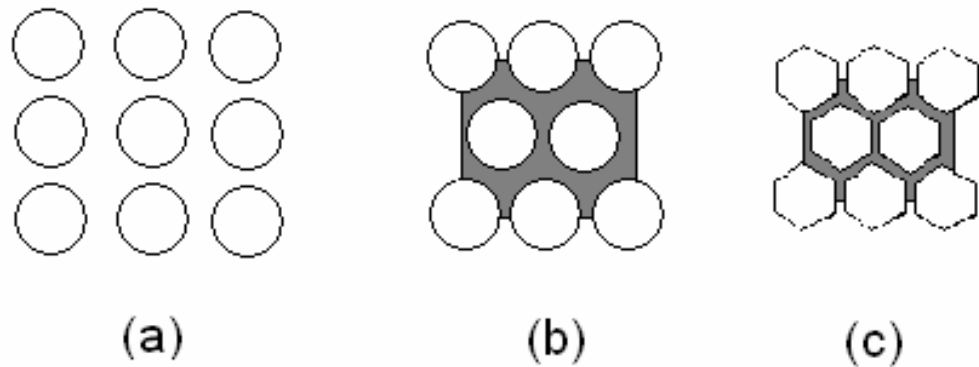
capillarità durante il trattamento termico (figura 1.1) e, infine, la vetrificazione durante il raffreddamento. Questo processo è usato nella produzione di taluni ceramici tradizionali, in particolare la porcellana (vedi paragrafo 1.2.3.5).



**Figura 1.1.** Rappresentazione schematica della sinterizzazione viscosa: (a) polvere non sinterizzata; (b) formazione della fase liquida, scura, che consolida la fase chiara.

#### 1.3.4.2 Sinterizzazione con fase liquida

Come nel caso precedente, si forma una fase liquida ma in quantità minore e quindi non sufficiente a rimuovere totalmente la fase gassosa presente. In questo caso, per ottenere una densificazione completa è necessario che il sistema subisca anche una variazione nelle dimensioni e nella forma dei grani (figura 1.2).



**Figura 1.2.** Rappresentazione schematica della sinterizzazione con fase liquida: (a) polvere non sinterizzata; (b) formazione di una fase liquida minoritaria, scura, che aggrega le particelle; (c) dissoluzione e precipitazione del materiale maggioritario in grani cristallini.

Questo sistema è importante per quei materiali nei quali la sinterizzazione via stato solido o non è raggiungibile oppure è troppo impegnativa sul piano tecnologico, perché esige, per esempio, temperature troppo elevate. Alcuni di questi materiali, per i quali gli additivi sono indicati in parentesi, sono  $\text{MgO}$  ( $\text{CaO-SiO}_2$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{MgO-SiO}_2$ ),  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\text{MgO}$ ) e  $\text{UO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ ).

Perché il meccanismo risulti efficace, è necessario che la fase liquida possa formarsi a temperature relativamente basse e, una volta formata, possa bagnare il materiale solido maggioritario formando un film continuo, percorribile prima dal gas rimasto intrappolato e poi dal flusso di materia necessario per rimodellare i grani ed eliminare la porosità residua. Va sottolineato che l'eliminazione di quest'ultima rappresenta uno dei problemi più interessanti e impegnativi per la scienza e la tecnologia ceramica contemporanea.

Il metodo si è dimostrato utile soprattutto per solidi covalenti come il  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e il  $\text{SiC}$  e anche relativamente vantaggioso sul piano

economico, perchè permette di realizzare la sinterizzazione a temperature contenute con evidente beneficio energetico e tecnologico.

Gli svantaggi del sistema sono collegati alla permanenza dell'additivo della sinterizzazione nella microstruttura, spesso tra i grani del materiale. La fase potrebbe diventare fluida, favorire lo scorrimento viscoso e determinare un'instabilità dimensionale durante l'esercizio ad alta temperatura del prodotto sinterizzato.

Per evitare questo difetto la ricerca è mirata alla messa a punto di sistemi che possano eliminare la fase liquida dopo che essa abbia svolto il proprio ruolo. L'eliminazione non deve essere pensata solo come un allontanamento fisico (per esempio l'evaporazione del LiF nel MgO), ma anche come trasformazione in una fase stabile, cristallizzata in modo irreversibile dopo la sinterizzazione, come avviene nel  $\text{Si}_3\text{N}_4$  additivato con  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Complessivamente, il meccanismo della sinterizzazione con una fase liquida prevede due stadi successivi:

- I. ricoprimento delle particelle e loro aggregazione sotto la spinta delle forze di capillarità in un impacchettamento più efficace;
- II. dissoluzione e precipitazione del materiale maggioritario nel film liquido sotto la spinta dei gradienti di potenziale termodinamico delle particelle.

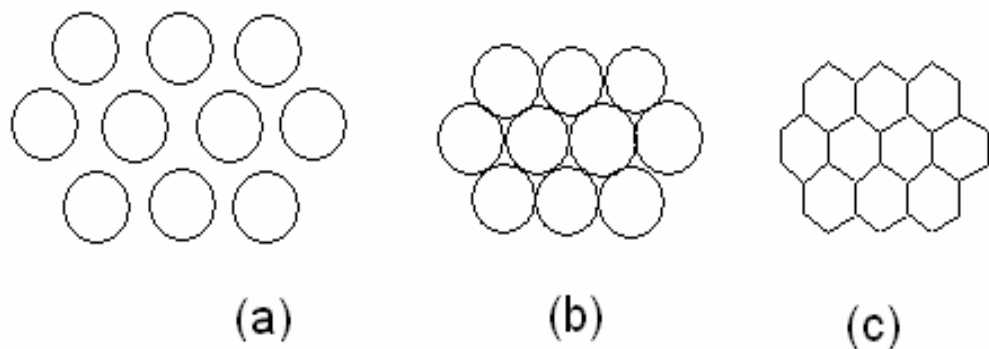
#### 1.3.4.3 Sinterizzazione allo stato solido

Quando le particelle di una sostanza pura e cristallina vengono compattate e riscaldate in un'atmosfera in cui sono stabili, a una

temperatura al di sotto del loro punto di fusione, esse si legano spontaneamente (sinterizzano) senza la formazione di una fase liquida. La densificazione avviene con la variazione della dimensione e della forma delle particelle (figura 1.3). Il fenomeno è reso possibile dalla diffusione degli atomi attraverso il reticolo cristallino, la superficie, il bordo dei grani ed eventualmente anche attraverso la fase gassosa, cioè per evaporazione e condensazione.

Man mano che il processo va avanti, si formano particelle più grandi a spese di quelle più piccole. Infatti, la riduzione dell'area superficiale è la forza motrice del processo, perché ad essa corrisponde una diminuzione dell'energia complessiva del sistema, cioè dell'energia libera di Gibbs.

Se si verificano contemporaneamente sinterizzazione e variazione della composizione chimica, ci troviamo di fronte a fenomeni che devono essere descritti come “sinterizzazione in fase reattiva”.



**Figura 1.3.** Rappresentazione schematica della sinterizzazione in fase solida: (a) polvere; (b) compatto; (c) sinterizzato.



## 1.4 Produzione di materiali ceramici a partire da precursori zeolitici

Un metodo di produzione dei materiali ceramici, tradizionali o avanzati, alternativo a quelli proposti nei paragrafi precedenti, è rappresentato dal trattamento termico di zeoliti, utilizzate come materie prime.

Come si vedrà in dettaglio nel capitolo 2, dedicato alla trattazione di questa classe di materiali, le zeoliti sono allumino-silicati idrati di metalli alcalini e/o alcalino-terrosi, inquadrabili nella categoria dei materiali microporosi (definiti come quei materiali in cui il limite superiore della grandezza dei pori è fissato a 20 Å). La loro struttura è descrivibile come un insieme di tetraedri, al cui centro si trovano atomi di silicio o di alluminio e ai cui vertici sono situati atomi di ossigeno (unità base  $\text{TO}_4$ , con  $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$ ), che fanno da ponte fra le diverse unità. Tali unità, dette *unità primarie*, sono organizzate in modo da generare reticoli tridimensionali dotati di ampie cavità e canali interni in cui trovano posto molecole d'acqua e cationi di metalli alcalini e/o alcalino-terrosi, questi ultimi atti a bilanciare la carica negativa in eccesso determinata dalla presenza dell'alluminio, trivalente, in coordinazione tetraedrica. Ciò spiega, in particolare, la proprietà di questi materiali di scambiare cationi se posti in contatto con soluzioni elettrolitiche (*proprietà di scambio ionico*). Le impalcature zeolitiche, inoltre, possono essere descritte a partire da unità strutturali più complesse, dette *unità secondarie* e definite S.B.U. (Secondary Building Units), insiemi di tetraedri di particolare forma geometrica.

Le zeoliti si possono distinguere in zeoliti sintetiche, prodotte, cioè, in laboratorio, e zeoliti naturali, rinvenibili in depositi di tufo, fra le quali rivestono particolare importanza la phillipsite, la cabasite e la clinoptilolite (Colella, 1989).

Tra le applicazioni non tradizionali delle zeoliti, appare interessante il loro utilizzo, nella forma cationica originaria o dopo un opportuno pre-scambio, come materie prime per la produzione di materiali ceramici.

Lo studio dell'ottenimento di materiali ceramici a partire da zeoliti è stato affrontato con successo da Subramanian e suoi collaboratori, i quali hanno proposto una metodica alternativa per la sintesi di alluminosilicati di metalli alcalini e/o alcalino-terrosi, appartenenti alla classe dei feldspati (Subramanian et al., 1986; Chowdry et al., 1989; Subramanian et al., 1989; Corbin et al., 1991). Dopo aver sottoposto differenti materiali zeolitici a opportuni pre-scambi con cationi di metalli alcalini e/o alcalino-terrosi, hanno effettuato su di essi trattamenti termici a temperature superiori a 1000°C per alcune ore. Durante il trattamento termico, si sono verificati il collasso termico della struttura zeolitica microporosa, rilevabile dalla formazione di una fase amorfa, e la successiva cristallizzazione di feldspati.

È interessante osservare, inoltre, che le materie prime nella produzione di materiali ceramici tradizionali sono prevalentemente costituite, come visto nel paragrafo 1.2.2, da minerali alluminosilicatici, classificabili come fillosilicati (argille) e tectosilicati (feldspati), di composizione chimica prossima a quelle tipiche dei minerali zeolitici.

Numerosi sono i vantaggi legati all'utilizzo delle zeoliti come precursori di materiali ceramici:

- ✓ poichè sono note oltre 60 zeoliti naturali (Coombs et al., 1997) e circa 200 zeoliti sintetiche (Baerlocher et al., 2001), la composizione del sistema iniziale può essere facilmente riprodotta selezionando zeoliti con un opportuno rapporto Si/Al;
- ✓ tramite processi di scambio ionico è possibile introdurre vari cationi nella struttura, aumentando la gamma di prodotti ceramici sintetizzabili;
- ✓ la fase amorfa che deriva dal collasso termico della struttura zeolitica microporosa presenta una perfetta omogeneità di composizione su scala atomica;
- ✓ le zeoliti naturali presentano ampia disponibilità e basso costo;
- ✓ l'elevata energia di superficie, conseguente alla natura microporosa delle zeoliti, può agire come forza spingente per i processi di sinterizzazione e trasformazione di fase, permettendo così di ottenere materiali ceramici a temperature inferiori a quelle che è necessario raggiungere nelle procedure convenzionali.

Ulteriori vantaggi legati a questa tecnica, meno evidenti ma non meno importanti, derivano dal fatto che la fase amorfa ottenuta dal collasso termico della struttura zeolitica microporosa può essere vista come un materiale nanostrutturato. Infatti, poiché l'assemblaggio dei tetraedri base  $\text{TO}_4$  (unità elementari in ogni allumino-silicato) nelle varie S.B.U. è rilevabile ancora nei vetri (De Jong et al., 1984) e nei fusi (Kirkpatrick, 1983; Seifert et al., 1982), si può ritenere che ciò persista anche nella fase amorfa risultante dal collasso termico della struttura zeolitica, laddove il tipo di S.B.U. presente dipende dal

catione extra-reticolare e dal rapporto Si/Al (Dimitrijevic et al., 1996). In fase di nucleazione, parecchie S.B.U. vengono ad aggregarsi in blocchi le cui dimensioni risultano variabili nell'intervallo 5-25 nm (De Jong et al., 1984; Kirkpatrick, 1983; Seifert et al., 1982; Dimitrijevic et al., 1996; Taylor e Brown, 1979; Kuo e Kirkpatrick, 1982). Tali blocchi, pertanto, possono agire come germi di cristallizzazione per le fasi ceramiche che si ottengono a temperature più alte.

Nel seguito, verranno illustrati alcuni esempi significativi di applicazione delle zeoliti nel campo della produzione di materiali ceramici. L'attenzione verrà posta, in particolare, sull'utilizzo di zeoliti nella produzione della celsiana di bario, di pigmenti, e in miscela con minerali argillosi.

Si discuterà, infine, della possibilità ulteriore di considerare il trattamento termico come una procedura di inertizzazione dei materiali zeolitici, caricati, mediante un processo di scambio ionico, di inquinanti cationici rimossi da acque di scarico, e di utilizzarli pertanto come materia prima secondaria per l'industria ceramica.

#### 1.4.1 Sintesi della celsiana di bario

Negli ultimi anni la comunità scientifica ha mostrato grande interesse per la produzione della celsiana monoclina di bario ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), ottenuta per trattamento termico di termini zeolitici pre-scambiati con bario (Dell'Agli et al., 2000; Ferone et al., 2002; Aronne et al., 2002; Clayden et al., 2003).

Questo materiale è noto per le sue buone proprietà termiche ed elettriche (Talmy et al., 1992). Esso presenta, infatti, un'elevata resistenza elettrica, una bassa costante dielettrica, una bassa perdita dielettrica, un'alta temperatura di fusione, un basso coefficiente di dilatazione termica fino a 1000°C, e non subisce trasformazioni di fase fino a 1590°C (Subramanian et al., 1986). Di conseguenza, sono prevedibili applicazioni nel campo dei refrattari, degli isolanti elettrici ad alta temperatura, o dei supporti per circuiti integrati. Studi recenti, inoltre, hanno suggerito l'utilizzo della celsiana monoclina nei settori aeronautico ed aerospaziale, come matrice nei compositi con fibre ceramiche, da utilizzare nelle sezioni calde dei motori per turbina (Bansal and Drummond, 1993; Bansal, 1998; Bansal, 1997; Bansal, 1993; Bansal, 1995; Bansal, 2000; Gyekenyesi e Bansal, 2000; Talmy et al., 1991).

Nelle procedure di sintesi convenzionali della celsiana monoclina, consistenti nel trattare termicamente miscele di ossidi alquanto costosi (Dell'Agli et al., 2000), si rileva, inizialmente, la cristallizzazione della forma polimorfa esagonale della celsiana, detta esacelsiana (per distinguerla dalla celsiana monoclina, detta anche semplicemente celsiana), la quale, caratterizzata da scadenti proprietà tecnologiche, risulta stabile sino a temperature superiori a 1590°C (Lin e Foster, 1962). La esacelsiana è la prima forma polimorfa a nucleare a causa della sua struttura cristallina, caratterizzata da una elevata simmetria, che quindi presenta una barriera energetica alla nucleazione più bassa delle altre forme (Chen et al., 1991). La trasformazione polimorfa esacelsiana → celsiana monoclina richiede, pertanto, elevate temperature (superiori a 1500°C) e/o lunghi tempi di

trattamento (superiori a 20 ore), anche in presenza di agenti mineralizzanti o di particelle di celsiana monoclina (fungenti da germi di cristallizzazione) (Hoghooghi et al., 1998). Questo inconveniente rende tale processo particolarmente costoso.

Di notevole interesse sono apparsi gli studi relativi alla produzione della celsiana di bario per trattamento termico della zeolite sintetica A (di cui si parlerà in dettaglio nel capitolo 2) pre-scambiata con bario, i cui risultati più significativi sono i seguenti:

- ✓ in seguito a un trattamento termico di 2 ore a 200°C, avviene il collasso termico della struttura zeolitica microporosa;
- ✓ al di sopra di 500°C, viene rilevata, in quantità pari a circa il 7% in peso, la presenza di nuclei di celsiana monoclina, le cui dimensioni risultano variare tra 19,4 e 27,3 nm, dispersi nella fase amorfa derivante dal summenzionato collasso termico;
- ✓ la cristallizzazione della esacelsiana inizia a temperature variabili tra 800 e 900°C. Tale temperatura risulta tanto più bassa quanto maggiore è il contenuto di cationi aventi azione mineralizzante (Li e/o Na) presenti nel campione di zeolite A pre-scambiata con bario;
- ✓ la trasformazione della esacelsiana in celsiana comincia a temperature di circa 100-200°C superiori alla temperatura a cui è iniziata la cristallizzazione della esacelsiana. Anche in questo caso, tale temperatura risulta tanto più bassa quanto maggiore è il contenuto di cationi aventi azione mineralizzante presenti nel campione di partenza;
- ✓ la trasformazione della esacelsiana in celsiana giunge a completamento trattando termicamente campioni di zeolite A pre-scambiata con bario a temperature variabili tra 1000 e 1300°C, per

tempi compresi tra 4 e 22 ore. Ancora, tali temperature risultano tanto più basse e i tempi tanto più brevi quanto maggiore è il contenuto di cationi aventi azione mineralizzante presenti nel campione di zeolite A pre-scambiata con bario.

Come si può evincere da quanto sopra riportato, le condizioni in cui avviene la conversione totale della esacelsiana in celsiana, a partire dalla zeolite A pre-scambiata con bario, appaiono meno severe di quelle relative ai metodi convenzionali di sintesi riportati in letteratura (trattamento termico di miscele di ossidi a temperature superiori a 1500°C, per tempi superiori a 20 ore).

Analisi di diffrazione ai raggi X eseguite su campioni di zeolite A pre-scambiata con bario, trattati a differenti temperature, hanno rilevato la presenza di S.B.U. nella fase amorfa derivante dal collasso termico della struttura zeolitica, le quali, conducendo a un ordine a medio raggio, favoriscono la formazione di piccole cristalliti di celsiana monoclina a 500°C. L'ulteriore evoluzione termica della fase amorfa nell'intervallo 500-800°C, anziché promuovere l'accrescimento cristallino della celsiana monoclina, crea un ordine a medio raggio che porta, questa volta, alla cristallizzazione della esacelsiana. Tuttavia, la presenza di nuclei di celsiana monoclina, al di sopra di 500°C, sembra favorire la trasformazione della esacelsiana nella celsiana monoclina.

È interessante osservare che la zeolite A pre-scambiata con bario, trattata termicamente a 500°C per 2 ore, può essere vista come una fase amorfa in cui sono dispersi, in quantità pari a circa il 7% in peso, nuclei di celsiana monoclina, fungenti da germi di cristallizzazione, e cationi aventi azione mineralizzante (Li e/o Na),

eventualmente introdotti per scambio ionico nella zeolite A di partenza, e corrispondenti all'aggiunta degli agenti mineralizzanti  $\text{Na}_2\text{O}$  e/o  $\text{Li}_2\text{O}$  effettuata in un sistema tradizionale.

Pertanto, come nelle procedure convenzionali di sintesi della celsiana, anche nel caso del trattamento termico della zeolite A pre-scambiata con bario sono presenti germi di cristallizzazione (costituiti dalla fase finale desiderata) e agenti mineralizzanti i quali, rendendo più facile la trasformazione polimorfa esacelsiana  $\rightarrow$  celsiana monoclina, lenta trasformazione di tipo ricostruttivo, riducono le temperature e/o i tempi di trattamento termico. La differenza fondamentale con i sistemi tradizionali sta nel fatto che mentre in questi ultimi i germi di cristallizzazione vengono aggiunti dall'esterno, la zeolite A pre-scambiata con bario, sottoposta a trattamento termico, crea spontaneamente nuclei di celsiana monoclina, che agiscono da germi di cristallizzazione. Il principale vantaggio che ne deriva, rispetto ai sistemi tradizionali, è che i nuclei di celsiana monoclina risultano uniformemente dispersi nel bulk della fase amorfa, avente la stessa composizione stechiometrica. Un altro grande vantaggio sta nel fatto che, mentre coi metodi convenzionali di sintesi della celsiana gli agenti mineralizzanti Na e/o Li, aggiunti al sistema rispettivamente in forma di  $\text{Na}_2\text{O}$  e/o  $\text{Li}_2\text{O}$ , espletano la loro azione solo quando risultano disciolti nella esacelsiana (Lee e Aswath, 2003), nella zeolite A pre-scambiata con bario e trattata termicamente, gli esigui quantitativi di Na e/o Li, previamente introdotti per scambio ionico, risultano uniformemente dispersi su scala atomica nella struttura zeolitica di partenza, per cui sono già presenti quando cristallizza la esacelsiana.



Sperimentazioni effettuate sulla zeolite sintetica X pre-scambiata con bario hanno dimostrato che, in questo caso, il trattamento termico non porta al completo ottenimento della celsiana, neanche nelle condizioni più severe esaminate (1550°C, 24 ore). Le differenze di comportamento termico rilevate nelle zeoliti A e X risultano dovute ai differenti ordini a medio raggio caratterizzanti le fasi amorfe derivanti dal collasso termico della strutture zeolitiche: nella fase amorfa risultante dalla rottura della zeolite X, infatti, non è stata riscontrata la presenza dei piccoli cristalliti di celsiana monoclini che, come visto nel caso della zeolite A, avrebbero avuto un ruolo preminente nel favorire i processi cinetici di cristallizzazione.

#### 1.4.2 Pigmenti

Studi recenti hanno dimostrato la possibilità di utilizzare le zeoliti come pigmenti, in considerazione del fatto che le cavità e i canali interni, caratterizzanti la loro struttura microporosa, possono servire ad “accogliere” agenti cromofori.

L'introduzione di radicali  $S_3^-$  in matrici zeolitiche si è rivelato un valido metodo per riprodurre l'oltremare (lazulite, lapislazzuli), minerale caratterizzato da un intenso colore blu (Kowalak et al., 1997). Buoni risultati si sono ottenuti, in particolare, introducendo precursori di radicali solfuro (polisolfuri di sodio) in matrici zeolitiche ed effettuando successivamente un trattamento termico su queste ultime, atto a sviluppare i radicali  $S_3^-$ , responsabili della intensa colorazione blu del prodotto finale (Kowalak, 1997). È interessante osservare, a questo proposito, che la zeolite A e la faujasite, trattate

termicamente con polisolfuri di sodio, si trasformano in sodalite. La calcinazione a 800°C porta alla colorazione più intensa. Prodotti blu di intensità minore si sono ottenuti a temperature più basse (~300°C); in quest'ultimo caso, si è conservata la struttura originaria delle zeoliti di partenza.

La procedura su esposta risulta conveniente rispetto alla tecnologia convenzionale di produzione della ultramarina artificiale, consistente nel calcinare ad alte temperature una miscela di caolino, zolfo elementare, carbonato di sodio e agenti riducenti, sia da un punto di vista economico che da un punto di vista di impatto ambientale, provocando una minore emissione di ossidi di zolfo nell'ambiente.

Si è dimostrato, inoltre, che è possibile ottenere prodotti colorati attraverso una metodica che prevede la preparazione di zeoliti modificate con metalli di transizione, per scambio ionico, e il loro trattamento termico con leganti quali il ferrocianuro (Kowalak et al., 1999).

Numerose, ancora, sono le pubblicazioni sulla sintesi di pigmenti ceramici a partire da minerali (Pishch et al., 1986; Pogrebenkov et al., 1996; Sirazhiddinov et al., 1992). In particolare, le zeoliti naturali sono, tra i silicati, i materiali che destano maggiore interesse a questo fine, in conseguenza della loro tendenza all'isomorfismo e delle buone proprietà di scambio ionico.

Buoni risultati si sono infatti avuti da studi eseguiti su campioni naturali a contenuto prevalente di clinoptilolite (Pogrebenkov et al., 1998). Allo scopo di sintetizzare pigmenti ceramici, si sono realizzate differenti miscele costituite dal materiale clinoptilolitico e da ossidi

“coloranti”, in contenuti variabili, di ferro, manganese, cromo, e cobalto. Dopo un trattamento termico a temperature variabili tra 1000 e 1100°C, si sono ottenuti pigmenti di varie colorazioni e sfumature. L'utilizzo di zeoliti naturali per la fabbricazione di pigmenti ceramici si è rivelato, così, un sistema economicamente conveniente, in considerazione del fatto che richiede temperature di sintesi più basse, le materie prime sono disponibili in natura, e permette di ottenere una vasta gamma di colorazioni.

#### 1.4.3 Zeoliti in miscela con minerali argillosi

Le zeoliti, entro certi limiti, possono essere viste come materie prime da utilizzare negli impasti ceramici tradizionali, potendo espletare una funzione analoga a quella dei feldspati (vedi paragrafo 1.2.2). Esse, infatti, in conseguenza del loro elevato contenuto di cationi di metalli alcalini e/o alcalino-terrosi, possono favorire, durante la cottura, la formazione di fase liquida, agevolando in questo modo i processi di sinterizzazione e portando ad una migliore densificazione del materiale (Randall, 1991).

Negli ultimi anni, numerosi sono stati gli studi relativi alla produzione di materiali ceramici tradizionali (ad esempio, piastrelle) a partire da impasti contenenti minerali argillosi e zeoliti naturali, poiché queste ultime rappresentano una materia prima economica e largamente disponibile negli enormi depositi di tufi zeolitizzati presenti in molti paesi, fra i quali l'Italia (Gottardi e Obradovic, 1978; Sersale, 1985). D'altro canto, se da un lato la polvere di tufo, disponibile come materiale di risulta di cava, ha un costo molto basso,

dall'altro il riutilizzo di tale materiale risponde pienamente all'attuale tendenza di sviluppo sostenibile nel settore edile.

In particolare, sperimentazioni eseguite sul tufo giallo napoletano (a contenuto prevalente di phillipsite e proveniente dall'area vulcanica dei Campi Flegrei, presso Napoli) come additivo per impasti ceramici hanno portato ai seguenti risultati (Di Bartolomeo et al., 1996):

- ✓ la macinazione dei campioni contenenti il tufo è risultata più facile rispetto alle miscele contenenti i feldspati a causa della minore durezza dei materiali zeolitici e della assenza del quarzo, che è invece presente in maniera significativa in gran parte dei feldspati. Ciò ha permesso di ottenere una granulometria più fine e/o di ridurre i tempi di macinazione;
- ✓ il comportamento reologico delle miscele contenenti il tufo è apparso migliore, presentando una viscosità più bassa, di quello esibito dalle miscele non contenenti zeoliti;
- ✓ il comportamento termico dei campioni contenenti il tufo è apparso simile a quello rilevato nei provini realizzati a partire esclusivamente da materie prime tradizionali. In particolare, mentre l'assorbimento d'acqua è rimasto pressoché invariato, il ritiro lineare è risultato maggiore.

È stato dimostrato, inoltre, che l'aggiunta di piccole quantità di materiale zeolitico ad impasti ceramici va a migliorare le proprietà fisiche del prodotto finale (Andreola et al., 1994; de' Gennaro et al., 2003).

#### 1.4.4 Inertizzazione, per trattamento termico, di fanghi zeolitici caricati con cationi inquinanti

Come si discuterà approfonditamente nel capitolo 2, particolare attenzione è stata rivolta negli ultimi anni allo studio del possibile impiego di zeoliti, sia naturali che sintetiche, nel campo della tutela ambientale ed in particolare come scambiatori cationici in processi di rimozione di cationi di metalli pesanti da acque di scarico industriali (Colella, 1993; Blanchard et al., 1984).

Nel caso in cui vengano utilizzati materiali poco costosi, ad esempio materiali naturali o sottoprodotti di processi industriali, il processo di scambio può essere realizzato in modo discontinuo, per aggiunta diretta dello scambiatore, ridotto in polvere sottile, al refluo da depurare.

L'effetto macroscopico di questa aggiunta è il passaggio delle specie inquinanti da una fase dispersa (soluzione) ad una fase densa (fango zeolitico). Il materiale zeolitico, caricato degli inquinanti rimossi, viene separato per precipitazione e smaltito come fango pericoloso. Data la reversibilità della maggior parte delle reazioni di scambio ionico, lo smaltimento, anche se operato in discarica, necessita di una procedura di stabilizzazione/solidificazione in modo da prevenire la re-immissione del catione inquinante nell'ambiente.

In generale, i processi di stabilizzazione/solidificazione eseguiti su rifiuti da smaltire hanno lo scopo di ridurre sia la mobilità degli inquinanti sia la superficie di contatto tra il rifiuto in esame e le acque di percolazione, attraverso una duplice azione di fissaggio chimico e strutturale all'interno di una matrice inerte:

- ✓ La fase di stabilizzazione diminuisce la pericolosità del rifiuto attraverso la conversione dei contaminanti in una forma meno solubile, meno mobile e meno tossica.
- ✓ La fase di solidificazione trasforma il rifiuto stesso in un materiale solido ad alta integrità strutturale, diminuendo la mobilità degli inquinanti e quindi la loro possibile dispersione nell'ambiente.

L'avvenuta immobilizzazione delle specie inquinanti all'interno del prodotto "inertizzato" viene poi verificata attraverso opportuni test di rilascio previsti dalla normativa europea.

Quanto ai fanghi zeolitici risultanti da operazioni di depurazione di acque di scarico industriali, la procedura di stabilizzazione/solidificazione viene generalmente effettuata inglobando il fango in matrice cementizia (Cioffi et al., 1991), sfruttando le ben note proprietà pozzolaniche dei materiali zeolitici (attitudine a reagire con l'idrossido di calcio per formare prodotti dalle proprietà cementanti) (Dyer, 1988).

In alternativa, il fango zeolitico può essere sottoposto ad un processo di inertizzazione per trattamento termico. Il trattamento termico a temperature opportunamente elevate porta, infatti, al collasso della struttura zeolitica microporosa e, in dipendenza della specifica composizione chimica del sistema, alla successiva formazione di una fase amorfa o cristallina, in grado di intrappolare in modo permanente il catione inquinante, con la possibilità di ottenere prodotti non necessariamente da "destinare" in discarica, ma da valorizzare come materiali ceramici utilizzabili. La clinoptilolite è stata, tra le zeoliti naturali, la più utilizzata in questo tipo di procedura (Goto et al., 1982; Bogdanova et al., 1998), ma anche gli studi sulla

phillipsite (Kormarneni, 1985) hanno portato a conclusioni positive. Buoni risultati si sono ottenuti anche dal trattamento termico di impasti ceramici contenenti zeoliti naturali pre-scambiate con bario o piombo (Andreola et al., 1994).

In questo modo, si perseguono due obiettivi: da un lato, si rimuovono i cationi inquinanti da acque di scarico; dall'altro, si utilizzano i fanghi caricati come materia prima secondaria per l'industria ceramica, inserendoli, quale risorsa, in un ciclo produttivo.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Aliprandi G., *Principi di ceramurgia e tecnologia ceramica*, 2<sup>a</sup> ed., E.C.I.G., Genova, 1975.
- Andreola F., Manfredini T., Passaglia E., Pellacani G. C., Pozzi P., Romagnoli M., *Utilization of an italian zeolite in ceramic bodies*, Materials Engineering, Vol. 5, n. 2, pp. 299-312, 1994.
- Anselmi-Tamburini U., Spinolo G., Manfredini T., Bondioli F. and Tregambe C., "Combustion Synthesis of Tin Oxide-Based Ceramic Pigments", Proceedings of 9<sup>th</sup> CIMTEC, World Ceramics Congress & Forum on New Materials, Firenze 14-19 giugno 1998.
- Aronne A., Esposito S., Ferone C., Pansini M., Pernice P., *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 3039.
- Baerlocher C., Meier W. M., Olson D. H., *Atlas of the Zeolite Framework Types*, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- Bansal N. P., Drummond III C. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, 5, 1993, 76, 1321.
- Bansal N. P., *J. Mater. Sci.*, 1998, 33, 4711.
- Bansal N. P., *J. Am. Ceram. Soc.*, 9, 1997, 80, 2407.
- Bansal N. P., *US Patent* 5, 214, 004, May 25, 1993.
- Bansal N. P., *NASA TM 210216*, Jun 2000.
- Berry F. J., Eadon D., Holloway J., Smart L. E., "Iron-Doped Zircon: the Mechanism of Formation", *J. Mat. Sci.*, **34**, 3631-38 (1999)
- Blanchard G., Maunaye M., Martin G., *Water Research*, 18, pp.1501-1507, 1984.
- Bogdanova V.I., Fursenko B.A., Galai G.I., Belitsky I.A., Predeina L.M., Pavlyuchenko V.S., Drobot I.V., in: Stenhouse M.J., Kirko



- V.I. (Eds.), *Defence Nuclear Waste Disposal in Russia: International Perspective*, NATO ASI Science Series No. 1 (Disarmament Technologies), vol. 18, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands (1998), p. 69.
- Bonamartini Corradi A., Ferrari A. M., Leonelli C., Manfredini T. and Pellacani T., *Synthesis and Methodologies in Inorganic Chemistry, New Compounds and Materials*, Vol. 6, p. 145-51, S.Daolio, E. Tondello and P.A. Vigato Ed., Padova (1996).
- Bondioli F., Bonamartini Corradi A., Ferrari A. M., Siligardi C., Manfredini T. and Evans N. G., "Microwave Synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (ss) Ceramic Pigments", *J. Microwave Power Electromagnetic Energy*, 33 [1] 18-23 (1998).
- Bondioli F., Ferrari A. M., Leonelli C., Siligardi C. and Manfredini T., "Conventional and Microwave Preparation of the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (ss) pink pigment", *Ceramic Transactions* vol. 80, 483-90, edited by D.E. Clark, W.H. Sutton and D.A. Lewis (1997).
- Brook R.J. (ed.), *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, Pergamon Press, Oxford, U.K., 1991.
- Carnevali G.F., Palmonari C., Sirotti A. e Timellini G., Quali forni per la cottura rapida di piastrelle ceramiche, *La Ceramica*, 34, n. 5, 2, 1981.
- Chen M., Lee W.E., James P. F., *J. Non-Cryst. Sol.* 1991, 130, 322.
- Chowdry U. V., Corbin D. R., Subramanian M. A., *US Patent* 4, 813, 303, March 21, 1989.
- Cioffi R., Colella C., Marroccoli M., Pansini M. (1991), *Proc. Int. Conf. On Heavy Metals in Environment*, 2, J.G. Farmer ed., CEP Consultants, Edinburgh, pp. 240-243.

- Clayden N. J., Esposito S., Ferone C., Pansini M., *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, 1681.
- Colella C., *Natural Zeolite*, D.W. Ming and F.A. Mumpton (eds.), Int. Comm. Natural Zeolites, Brockport, New York, pp. 363-375, 1993.
- Colella C., *Struttura, Proprietà e Applicazioni di Zeoliti Naturali Italiane*, Notiziario G.M.G.N., 10(21), 9-20, 1989.
- Coombs D. S., Alberti A., Ambruster T., Artioli G., Colella C., Galli E., Grice J. D., Liebau F., Mandarino J. A., Minato H., Nickel E. H., Passaglia E., Peacor D. R., Quartieri S., Rinaldi R., Ross M., Sheppard R. A., Tillmanns E., Vezzalini G., *Can. Mineralogist* 1997, 35, 1571.
- Corbin D. R., Parise J. B., Chowdry U. V., Subramanian M. A., *Mater. Res. Symp. Proc.* 1991, 233, 213.
- de' Gennaro R., Cappelletti P., Cerri G., De' Gennaro M., Dondi M., Guarini G., Langella A., Naimo D., *Influence of zeolites on the sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles*, Journal of the European Ceramic Society 23, 2237-245, 2003.
- De Jong B., Schramm C., Parziale V., *Geochim. Cosmochim. Acta* 1984, 48, 2619.
- Dell'Agli G., Ferone C., Mascolo M. C., Pansini M., *Solid State Ionics*, 2000, 127, 309.
- De Pretis A., Minichelli D. e Ricciardiello F., Contributo alla macinazione fine delle polveri ceramiche, *Cer. Informazione*, n. 267, 327, 1988.

- De Pretis A., Ricciardiello F. and Sbaizero O., The milling process in the preparation of ceramics, *Proc. 4<sup>th</sup> Chem. Eng. Conf.*, Alessi e Kikik, Trieste, 1984, p. 726.
- Di Bartolomeo P., Dondi M., Marsigli M., Use of Zeolitic Rocks in Ceramic Tile Production, *Tile and Brick Int.*, Vol. 12, No. 4, 311-318, 1996
- Dimitrijevic R., Dondur V., Kremenovic A., *A. Zeolites* 1996, 16, 294.
- Dyer A., *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, Chichester, UK, 1988.
- Emiliani T. e Emiliani E., *Tecnologia dei processi ceramici*, Ceramurgia Srl, Faenza, 1982.
- Eppler R. A., "Zirconia-Based Colors for Ceramic Glazes", *Ceram. Bull.*, **56**[2], 213-218 (1977).
- Ferone C., Dell'agli G., Mascolo M. C., Pansini M., *Chem. Mat.*, 2002, 14, 797.
- Ferrari A. M., Leonelli C., Manfredini T., P. Miselli P., Monari G. and Pellacani G. C., "Colouring Effects of Synthetic Inorganic Cobalt-Pigments in Fast-Fired Porcelainized Stoneware Tiles", in *Advances in Science and Technology 3A*, Ed. P. Vincenzini, Techna (Faenza) 1995.
- Ferrari R., *Manuale della macinazione con mulini a tamburo rotante*, Faenza editrice, Faenza, 1985.
- Gyekenyesi J. Z., Bansal N. P., *NASA TM 210214*, Jul 2000.
- Goto Y., Matzusawa J., Matsuda S., in: Van Aphen H., Veniale F. (Eds.), *Development in Sedimentology*, *Proc. 7th Int. Clay Conf.*, vol. 35, Elsevier Amsterdam (1982), p. 789.

- Gottardi G. and Obradovic J, *Sedimentary zeolites in Europe*, Fortschr. Miner., 56, 316-366, 1978.
- Grimshaw R.W., *The chemistry and physics of clays and allied ceramic materials*, Ernest Benn Ltd., London, 1971.
- Hoghooghi B., McKittrick J., Helsel E., Lopez O., *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, 81 (4), 845.
- Johnston R. M., Color Theory, in *Pigment Handbook*, Vol. 3, p. 229-88. Ed. by T.C. Putton. Wiley-Interscience Publication, New York (1973).
- Kirkpatrick R., *Am. Mineral.* 1983, 68, 66.
- Komarnemi S., *Clays Clay Miner.* 33 (1985) 145.
- Kowalak S., Pol. Pat., 171246 B1 (1997); Pol. Pat., 172362 B1 (1997).
- Kowalak S., Stròzyk M., Pawlowska M., Miluska M., Kania J., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 105 Part A (1997) 237.
- Kowalak S., Wròbel M., Golebniak N., Jankowska A., Turkot B., *Zeolite Matrices for pigments*, Porous Materials in Environmentally Friendly Processes, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 125, 753-760, 1999.
- Kuo L., Kirkpatrick R., *Amer. Miner.* 1982, 67, 676.
- Lee K. T., Aswath P. B., *Mat. Sc. Eng. A*, 2003, 352, 1.
- Lambies V., Rincòn J. M., "Study of the Mechanism of Formation of a Zircon-Cadmium Sulphoselenide Pigment", *Trans. J. Br. Ceram Soc.*, **80**, 105-108, 1981.
- Lewis P. A., *Pigment Handbook*, J. Wiley & Sons, New York, Vol. 1, p. VII (1988).
- Lin H. C., Foster W. R., *Am. Mineralogist* 1962, 53, 134.

- Nassetti G., Brighenti G. e Sillem H., Nuovi sviluppi nella preparazione a secco delle polveri per pressatura, *Cer. Acta*, 4, nn. 5-6, 31, 1992.
- Nassetti G. e Timellini G., *Raggi infrarossi e microonde nell'essiccamento dei prodotti ceramici*, Centro Ceramico, Bologna, 1990.
- F. Norton, *Elements of Ceramics*, 2d ed. Addison-Wesley, 1974, p. 140.
- Padoa L., *La cottura dei prodotti ceramici*, Faenza editrice, Faenza, 1975.
- Palmonari C., *Le piastrelle di ceramica, Guida all'impiego*, EDI.CER, Sassuolo, 1984.
- Parker Earl R., *The Science of Materials Used in Advanced Technology*, Umberto Colombo (eds.), John Wiley & Sons, New York, 1973.
- Peco G., *I prodotti ceramici: dalla tradizione all'alta tecnologia*, Marzorati, Milano, 1991.
- Pishch I. V., Rotman T. I., Romanenko Z. A., *Ceramic pigments based on kaolin*, *Steklo Keram.*, No. 7, 25-26, 1986.
- Pogrebenkov V. M., Sedel'nikova M. B., Vereshchagin V. I., *Ceramic pigments based on calcium-magnesium silicates*, *Steklo Keram.*, Nos. 1-2, 30-32, 1996.
- Pogrebenkov V. M., Sedel'nikova M. B., Vereshchagin V. I., *Zeolites: Raw materials for ceramic pigments*, *Steklo Keram.*, Nos. 2, 25-26, 1998.

- Randall M. G., *Fundamentals of Sintering in Engineered Materials Handbook*, Vol. 4: Ceramic and Glasses, ASM International, 260-269, 1991.
- Richerson D.W., *Modern Ceramic Engineering*, Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
- Sandrolini F. e Palmonari C., Effetti della pressatura nella tecnologia ceramica di alcune argille, *Atti 1° Congr. Naz. AIPEA Ital.*, Veniale e Palmonari, Bologna, 1971, p. 147.
- Segal D. L., *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- Seifert F., Mysen B., Virgo D., *Am. Mineral.* 1982, 67, 696.
- Sersale R., *Occurrences and uses of zeolites in Italy*, Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. Sand L. B., Mumpton F. A., Eds. Pergamon Press, Oxford, 285-302, 1985.
- Shaw K., in "Ceramic Color and Pottery Decoration", p.54, MaLaren and Sons Ltd., London 1968.
- Singer F. and Singer S.S., *Industrial Ceramics*, Chapman & Hall, London, 1979.
- Sirazhiddinov N. A., Akramova N. N., Velikanova F. I., et al., *Ceramic pigments based on chain-structured silicates*, *Steklo Keram.*, No. 1, 26 (1992).
- Subramanian M. A., Corbin D. R., Chowdry U. V., *Adv. Ceram.* 1989, 26, 239.
- Subramanian M. A., Corbin D. R., Farlan R.D., *Mat. Res. Bull.* 1986, 21, 1525.
- Talmy I. G., Haught D. A., Wuchina E. J., in *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International SAMPE Electronic Conference*, Society for the

Advancement of Materials and Process Engineering, ed. A. B. Goldberg and C. A. Harper, Covina, CA USA, 1992, p.687.

Talmy I. G., Haught D. A., Wuchina E. J., Zaykoski J., *NAVSWC Technical Digest* 1991, 104.

Taylor M., Brown G., *Geochim. Cosmochim. Acta* 1979, 43, 61.

Thomas I.M., *Multicomponent glasses from the sol-gel process*. In: Klein L. C. (ed.), *Sol-Gel Technology for Thin films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*. Noyes Publications, 1988, NJ, pp. 1-15.

Vincenzini P. (ed.), *Fundamentals of Ceramic Engineering*, Elsevier Applied Science, Elseviers Science Publ. Ltd. Crown House, Essex, England, 1991.

White M. G., in "Heterogeneous Catalysis", p.12, Prentice-Hall, London 1990.

## **CAPITOLO 2**

### **LE ZEOLITI**

#### **2.1 Cenni storici**

Come frequentemente accade per la maggior parte dei fenomeni e delle cose, da cui si traggono vantaggi e benefici senza che si conosca la loro origine, anche le zeoliti venivano, in principio, inconsapevolmente utilizzate dall'uomo, ignaro della loro esistenza. I nostri antenati, infatti, utilizzavano il tufo, roccia di origine vulcanica, ricca in minerali zeolitici, in molte applicazioni, essenzialmente nei settori della costruzione e dell'agricoltura.

Difatti, oltre al suo utilizzo come pietra da costruzione in conseguenza delle buone caratteristiche fisico-meccaniche e durabilità, il tufo zeolitico è stato anche impiegato nella fabbricazione del calcestruzzo a causa della sua reattività nei confronti della calce (Colella et al., 2001).

Riguardo all'agricoltura, una prova indiretta dell'efficacia del tufo nel migliorare la qualità e la produzione dei raccolti risiede nel largo utilizzo, che si è fatto in passato, di terreni di origine vulcanica, in cui erano presenti zeoliti, o loro precursori vetrosi, quali la pozzolana. Ciò è testimoniato, ad esempio, dalla pratica antica, in Campania (Italia meridionale), di coltivare le viti in aree caratterizzate da un'elevata presenza di zeoliti (Colella et al., 2002; Buondonno, 2003).



Quella su esposta è la “preistoria delle zeoliti”. La “storia delle zeoliti”, invece, inizia “ufficialmente” con la loro scoperta nel 1756 ad opera del mineralogista svedese Cronstedt, che le rinvenne in cavità di rocce di origine vulcanica e le denominò in tal modo in riferimento al fatto che, quando polveri di zeolite venivano riscaldate, sembravano bollire per effetto della perdita d’acqua (dal greco *pietra che bolle*). Negli anni a seguire la scoperta delle prime zeoliti, ne furono rinvenute molte altre, principalmente in cavità di rocce magmatiche: nel 1850 i testi di mineralogia riportavano la descrizione di circa venti tipi di zeolite (Gottardi e Galli, 1985).

Nonostante la scoperta delle zeoliti risalga a più di duecento anni fa, solo agli inizi del novecento le loro proprietà sono state oggetto di uno studio più approfondito, anche in prospettiva di un possibile utilizzo nei diversi settori industriali.

La ricerca sulle zeoliti si può suddividere, in generale, in due periodi: uno, dall’inizio della loro scoperta fino a metà del novecento, l’altro, fino ai giorni nostri.

Nel primo periodo, l’interesse è stato rivolto alla composizione chimica delle zeoliti, alle proprietà mineralogiche e infine alla struttura. Ciò ha consentito una prima classificazione dei tipi esistenti e l’individuazione delle caratteristiche morfologiche, messe in luce grazie anche all’introduzione di tecniche microscopiche sempre più efficaci ed avanzate, come la microscopia elettronica. A questo periodo risalgono anche i primi tentativi di ricostruire in laboratorio i fenomeni che potevano aver portato alla formazione delle zeoliti naturali e si è cominciata a studiare la sintesi a bassa temperatura di materiali zeolitici.

Nel secondo periodo, la ricerca è stata focalizzata sulle applicazioni, in dipendenza delle proprietà di scambio cationico, adsorbimento, setacciamento molecolare e catalisi.

Le zeoliti naturali, in particolare, hanno trovato impiego in agricoltura, acquacoltura, nell'alimentazione animale e nel disinquinamento ambientale, nel quale sostituiscono sostanze a bassa ecocompatibilità, quali i fosfati nella detergenza o i fertilizzanti in agricoltura, e fungono da scambiatori cationici nella rimozione di cationi di metalli inquinanti dalle acque di scarico industriale o municipale.

Con l'avvento dell'industria nucleare, inoltre, si sono utilizzate le zeoliti, con risultati del tutto soddisfacenti, per il trattamento dei radionuclidi presenti nelle acque di scarico e di raffreddamento delle centrali nucleari.

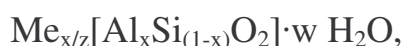
Il merito di molti studi pionieristici sull'impiego di zeoliti nella depurazione di acque va attribuito a Ames, il quale in una serie di lavori pubblicati nei primi anni '60 dimostrò che numerose zeoliti naturali presentavano una selettività per alcuni comuni inquinanti cationici di reflui (quali ammonio, piombo, cesio e stronzio) superiore rispetto a quella delle zeoliti sintetiche note sino ad allora (Mercer e Ames, 1978).

Col tempo, naturalmente, si è andati a porre sempre maggiore attenzione alla possibilità di sintetizzare zeoliti in laboratorio, non tanto per riprodurre le zeoliti naturali, ma per ottenerne di nuove con capacità e proprietà specifiche in relazione ai diversi possibili utilizzi cui possono essere destinate. Tale obiettivo è stato raggiunto anche

attraverso trattamenti di modificazione post-sintesi, quali lo scambio ionico, la desilicizzazione o la dealluminazione.

## 2.2 Struttura

Da un punto di vista chimico le zeoliti sono definite come silico-alluminati idrati di metalli alcalini e/o alcalino-terrosi che, strutturalmente, appartengono alla classe dei tectosilicati (silicati a impalcatura tridimensionale tetraedrica) (Breck, 1974), e cui corrisponde la seguente formula minima:



dove Me rappresenta uno o più cationi di valenza  $z$ ;  $\text{O}/(\text{Si}+\text{Al})=2$  e  $x \leq 1/2$ ;  $w$  è variabile in funzione del tipo di zeolite, del rapporto Si/Al, della composizione cationica, della temperatura e della pressione parziale del vapore d'acqua nell'ambiente.

Il valore di Si/Al è compreso nell'intervallo  $[1, +\infty[$ , dal momento che, come previsto dalla *regola di Loewenstein* (Loewenstein, 1954), due tetraedri contigui non possono essere entrambi centrati sull'alluminio.

La struttura delle zeoliti può essere descritta come un reticolo tridimensionale di tetraedri i cui centri sono occupati da atomi di silicio o di alluminio e i cui vertici da atomi di ossigeno, che fanno da ponte fra tetraedri adiacenti (Breck, 1974). Tale struttura è caratteristica di tutti i tectosilicati. Il più semplice, da un punto di vista

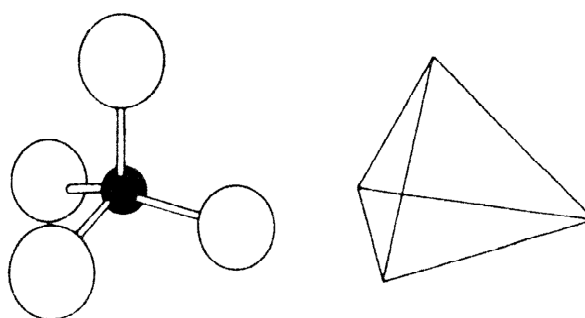
chimico, fra i tectosilicati è la silice ( $\text{SiO}_2$ ), nella quale i tetraedri sono tutti centrati sul silicio.

Nella struttura tridimensionale dei tectosilicati è però possibile la sostituzione dello ione coordinante il tetraedro, senza che si alterino le caratteristiche di omogeneità del reticolo cristallino. Introducendo uno ione di valenza minore del silicio, si liberano cariche negative, inducendo l'introduzione di cationi metallici in posizioni strutturali non appartenenti all'impalcatura tetraedrica, atti a bilanciare tale eccesso di carica negativa. Le specie ioniche capaci di sostituirsi in una struttura sono dette vicarianti ed il fenomeno prende il nome di “vicarianza” o “sostituzione isomorfa”.

Il fenomeno della vicarianza è fondamentale e, nel caso delle zeoliti, riguarda la sostituzione silicio-alluminio con conseguente eccesso di carica negativa (il silicio è tetravalente mentre l'alluminio è trivalente), che viene bilanciata dall'introduzione di cationi metallici in posizione interstiziale allo scopo di garantire l'elettroneutralità. Tale sostituzione isomorfa può essere più o meno ampia e costituisce, almeno nelle zeoliti, una differenziazione tra i vari possibili tipi e quindi tra le loro applicazioni, in relazione al rapporto Si/Al, ma è essa stessa anche un fattore discriminante nell'ambito di uno stesso tipo. La maggior parte delle zeoliti, infatti, può presentare rapporti Si/Al variabili entro estesi intervalli (Breck, 1974).

La disposizione spaziale dei tetraedri, costituenti le *unità primarie*  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  o  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  (figura 2.1), genera una rete di cavità e di canali interconnessi, normalmente occupati da molecole d'acqua e da cationi che hanno il compito di bilanciare il difetto di carica positiva dei tetraedri contenenti alluminio.

A parte la sostituzione  $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$ , esistono o sono possibili altre sostituzioni isomorfe nei tectosilicati (Barrer, 1982). Alcune, specialmente in natura, hanno rilevanza molto scarsa che non va oltre il puro interesse scientifico, altre possono essere invece indotte tramite sintesi per particolari interessi applicativi.



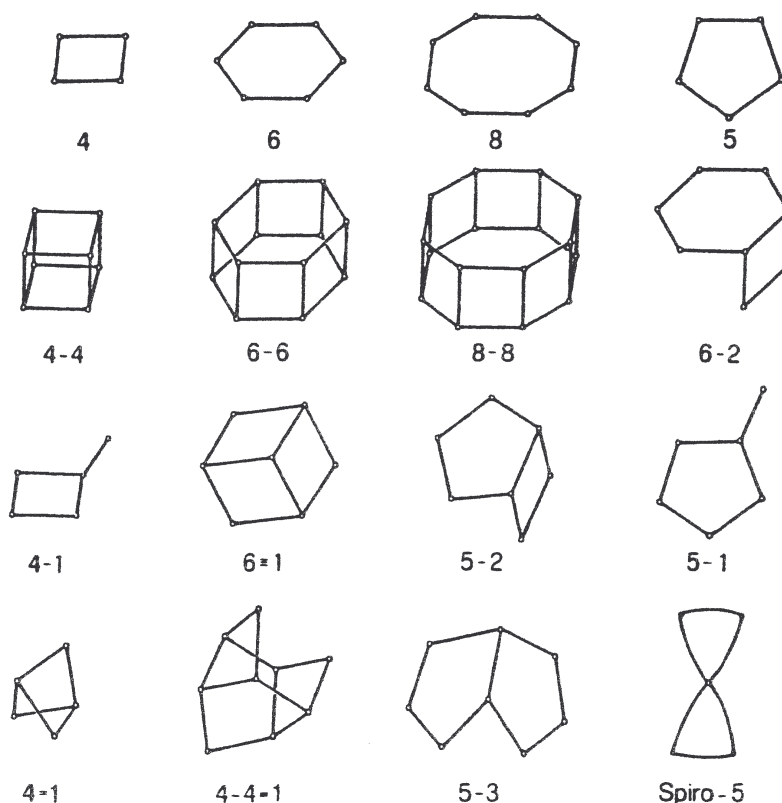
**Figura 2.1.** Rappresentazione dei tetraedri  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ .

Un'analisi dettagliata delle strutture note ha permesso di evidenziare che le impalcature zeolitiche possono essere descritte anche a partire da unità strutturali più complesse (Meier e Olson, 1992), dette *secondarie* (figura 2.2) e definite S.B.U. (Secondary Building Units), insiemi di tetraedri di particolare forma geometrica.

In natura sono state identificate circa 60 specie di minerali zeolitici, con rapporto Si/Al compreso, a parte rare eccezioni, tra 1 e 5, mentre le specie sintetiche risultano essere più di 200, con contenuto di Si molto variabile fino a termini completamente silicici. Il silicio, inoltre, può essere sostituito completamente da alluminio e fosforo, dando origine ad una serie di composti di formula  $\text{AlPO}_4$  che, pur non contenendo affatto silicio, sono da considerarsi zeoliti. L'International Mineralogical Association (IMA), infatti, ha di recente dato una

definizione più ampia del termine “zeolite”, includendo anche composti in cui Al e/o Si possono anche essere assenti:

*“Un minerale zeolitico è una sostanza cristallina la cui struttura è caratterizzata da un’impalcatura di tetraedri interconnessi, costituiti da quattro atomi di ossigeno che circondano un catione. L’impalcatura comprende cavità e canali, usualmente occupati da molecole d’acqua e da cationi extrareticolari, che sono normalmente scambiabili. I canali sono sufficientemente larghi da consentire il passaggio di specie ospiti. Nelle fasi idrate la disidratazione si registra a temperature di solito inferiori a 400° ed è, in larga parte, reversibile. Il reticolo può essere interrotto da gruppi (OH, F) che occupano apici dei tetraedri non condivisi con tetraedri adiacenti”.*



**Figura 2.2.** Unità strutturali secondarie.

## 2.3 Le zeoliti naturali

A partire dalla metà del novecento, la comunità geologica ha scoperto che molti depositi sedimentari di origine vulcanica, diffusi in tutto il mondo, sono ricche in zeoliti. La presenza di tali zeoliti naturali è stata inizialmente dimostrata nel tufo verde di Yokotemachi, ad Akita Prefecture, in Giappone (Sudo, 1950), nel tufo giallo napoletano, presso Napoli, in Italia (Sersale, 1958) e, più tardi, in centinaia di località negli Stati Uniti, in Giappone, in Europa Orientale, in Russia e in molti altri paesi nel mondo (Mumpton, 1977). Esse si sono originate essenzialmente dalla reazione di materiale vulcanoclastico, dopo deposizione, con acque lacustri, marine o sotterranee o con acque di condensa del vapore acqueo imprigionato nelle coltri di materiali (Hay, 1978). Le rocce contenenti tali fasi zeolitiche, quali la clinoptilolite, la mordenite, la phillipsite e la cabasite, sono oggi denominate *tufi* e le zeoliti in esame sono dette *sedimentarie*.

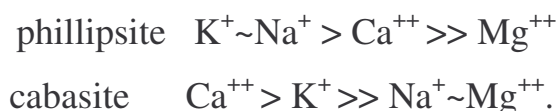
In particolare, le zeoliti naturali italiane, che destano maggiore interesse dal punto di vista applicativo, sono la phillipsite e la cabasite, rinvenibili nei grandi giacimenti di tufo diffusi nell'Italia centro-meridionale (Sersale, 1978). Nell'ambito dei materiali di origine non trachitica è anche da citare la recente scoperta di depositi di clinoptilolite in Sardegna (de' Gennaro e Langella, 1996), la cui estensione è però limitata, se paragonata a quella dei tufi continentali.

Nell'Italia centrale, tra Toscana e Lazio, sono presenti estesi giacimenti di zeoliti naturali, a prevalente contenuto di cabasite, in

particolar modo nei distretti vulcanici dei Vulsini, dei Sabatini, di Vico, ed in misura minore nei Colli Albani (de' Gennaro et al., 1996).

Nell'Italia meridionale, ed in particolare in Campania, esistono due giacimenti di zeoliti naturali: quello di *tufo giallo napoletano* (de' Gennaro et al., 1983), a prevalente contenuto di phillipsite, i cui affioramenti si estendono per 13 Km<sup>2</sup> nei Campi Flegrei, e quello di *tufo campano* (de' Gennaro et al., 1984), nella cui facies gialla prevale la cabasite, la cui estensione, che si sviluppa in buona parte nella Pianura Campana, è stimata in circa 500 Km<sup>2</sup>.

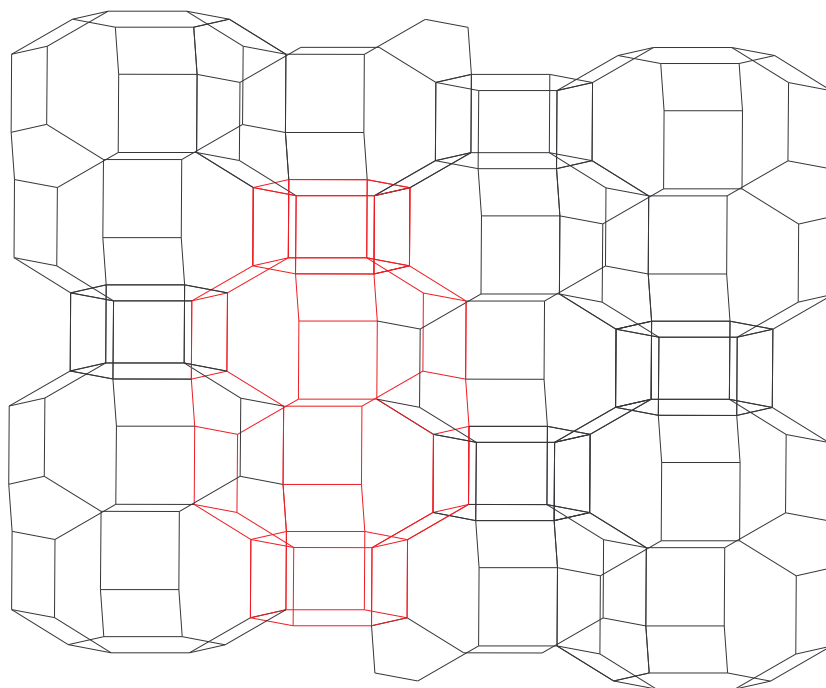
Tali depositi, nonostante la diversa origine e localizzazione, sono caratterizzati dalla presenza costante di due soli termini zeolitici: la cabasite e la phillipsite, contemporaneamente presenti nella roccia madre. Tale costanza di composizione mineralogica, seppure limitata all'aspetto qualitativo, va ricondotta alla sostanziale identità di chimismo dei prodotti trachitici da cui hanno avuto origine i tufi (de' Gennaro et al., 1990), e soprattutto al caratteristico rapporto Si/Al (~2,5) e all'elevato contenuto di potassio. È utile osservare che le abbondanze relative, in termini di equivalenti, dei diversi cationi in ciascun termine zeolitico si dispongono secondo le seguenti serie:



La figura 2.3 mostra come attraverso l'assemblaggio di prismi esagonali (S.B.U.) si possa arrivare alla struttura della cabasite, prototipo del tipo strutturale indicato col simbolo [CHA] e descrivibile anche attraverso dei poliedri caratteristici detti *gabbie cabasitiche*. La cabasite risulta essere una zeolite piuttosto “aperta” con tre sistemi di canali interconnessi, delimitati da “finestre di accesso” costituite da

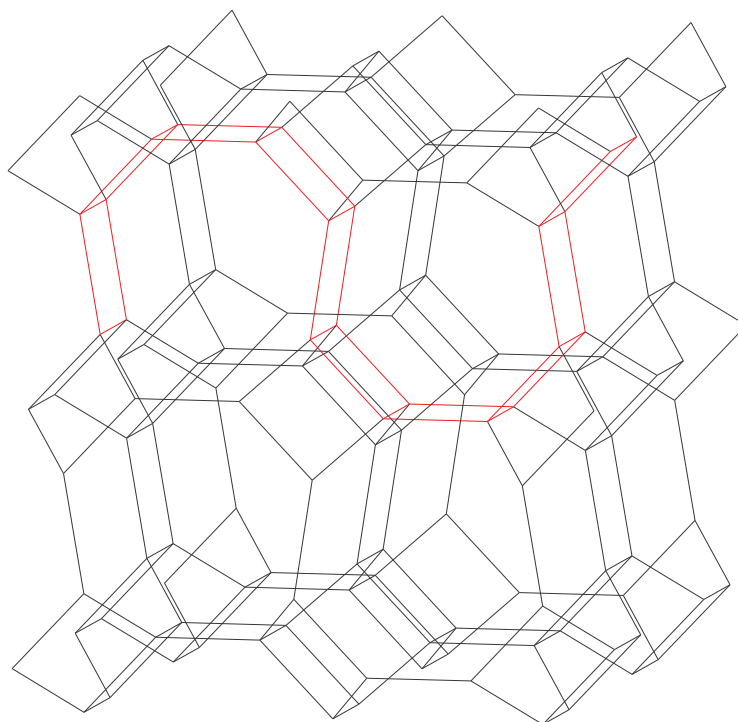


anelli a sei o ad otto tetraedri (Gottardi e Galli, 1985). In particolare, le dimensioni del canale principale sono pari a  $3,6 \times 3,7 \text{ \AA}$ , e la frazione di volume utile è pari al 47%.



**Figura 2.3.** Struttura della cabasite (tipo[CHA]) (in rosso è evidenziata la gabbia cabasitica).

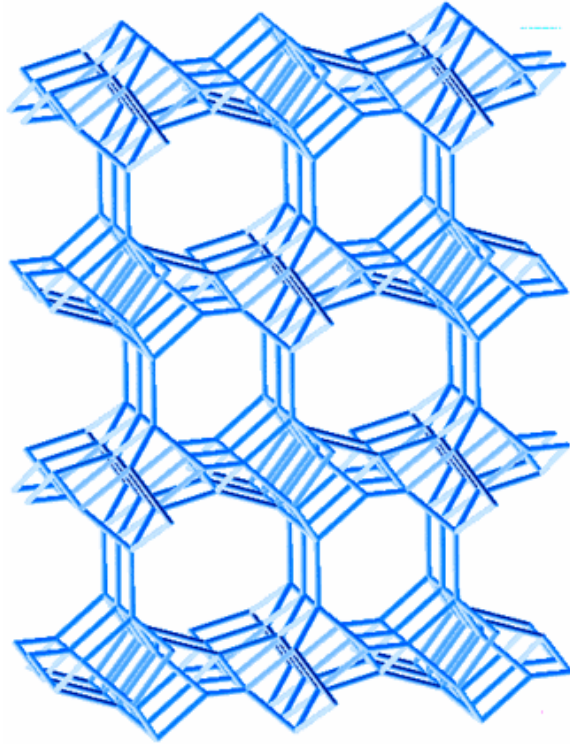
In figura 2.4 viene mostrata la struttura della phillipsite, appartenente al tipo [PHI] e descritta attraverso l'interconnessione di caratteristiche unità strutturali a nastro, derivate a loro volta dall'assemblaggio di S.B.U. composte da anelli a quattro tetraedri. Anche in questo caso si viene a determinare un triplice sistema di canali, le cui dimensioni massime risultano essere  $4,2 \times 4,4 \text{ \AA}$ . Tale struttura risulta più compatta di quella della cabasite, essendo l'entità del volume vuoto pari al 37%.



**Figura 2.4.** Struttura della phillipsite (tipo[PHI]) (in rosso è evidenziata la unità strutturale a nastro).

In figura 2.5 si riporta, infine, la struttura della clinoptilolite, appartenente al tipo [HEU]. Essa, che è sicuramente la zeolite naturale più diffusa, ha la struttura del “tipo” heulandite in cui le unità secondarie (4-4-1) (vedi figura 2.2) sono unite in una sequenza di strati. Tali strati creano delle finestre di accesso ai canali interni costituite dall’interconnessione di 8-10 tetraedri, le quali circoscrivono due canali paralleli (10 Å) all’asse cristallografico  $c$  ed un canale (8 Å) parallelo all’asse cristallografico  $a$ . La distinzione tra clinoptilolite ed heulandite viene fatta sulla base del rapporto Si/Al, che è stato fissato per la prima a valori  $>4$ , mentre per l’altra è  $<4$  (Boles, 1972). C’è però un altro modo di distinguere le due fasi sulla base del contenuto cationico (Mason e Sand, 1960; Gottardi e Galli, 1985), atteso che la clinoptilolite è più ricca di metalli alcalini, cioè  $\text{Na} + \text{K} >$

Ca + Mg, mentre l'heulandite è più ricca di metalli alcalino-terrosi, e cioè  $\text{Ca} + \text{Sr} + \text{Ba} > \text{Na} + \text{K}$ .



**Figura 2.5.** Struttura della clinoptilolite (tipo [HEU]).

## 2.4 Le zeoliti sintetiche

L'edificio cristallino di una zeolite è costituito, come visto, da un reticolo tridimensionale di nodi a quattro connessioni (tetraedri  $\text{TO}_4$ , con i centri occupati da Si o Al) uniti da nodi a due connessioni (T-O-T). La flessibilità delle connessioni tra i tetraedri, rappresentate da ponti Si-O-Si o Si-O-Al (con angoli compresi tra  $140^\circ$  e  $180^\circ$ ), consente una grande varietà di strutture e si esprime, da un lato, nella

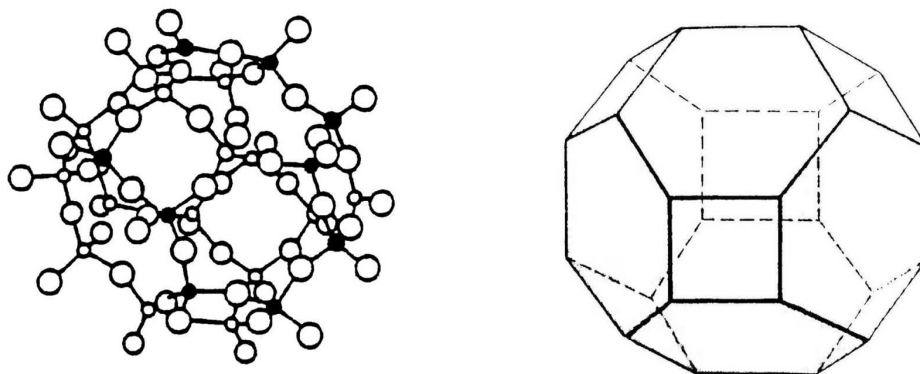
grande varietà di tectosilicati naturali (tra i quali vi sono molte zeoliti), dall'altro nella possibilità di sintetizzarne in numero indefinitamente più grande, quindi anche con strutture non presenti in natura. I primi esperimenti di sintesi di zeoliti, risalenti ai primi anni '40, sono stati rivolti alla produzione in laboratorio delle controparti sintetiche di termini zeolitici naturali e solo successivamente si è ottenuta la sintesi di fasi senza analoghi in natura, caratterizzate da differenti struttura, composizione chimica ed abito cristallino (Breck, 1974; Barrer, 1982; Dyer, 1988). E' peraltro da rilevare che non si è riuscito a riprodurre in laboratorio tutte le zeoliti naturali.

La sintesi delle zeoliti si basa sull'evoluzione idrotermale di un sistema costituito da un gel alluminosilicatico amorfo in ambiente alcalino.

Lo straordinario sviluppo commerciale delle zeoliti sintetiche è stata conseguenza dell'ampio spettro di applicazioni, tra cui, ad esempio, la separazione dei componenti dell'aria, il miglioramento della qualità della benzina e la separazione di miscele di idrocarburi.

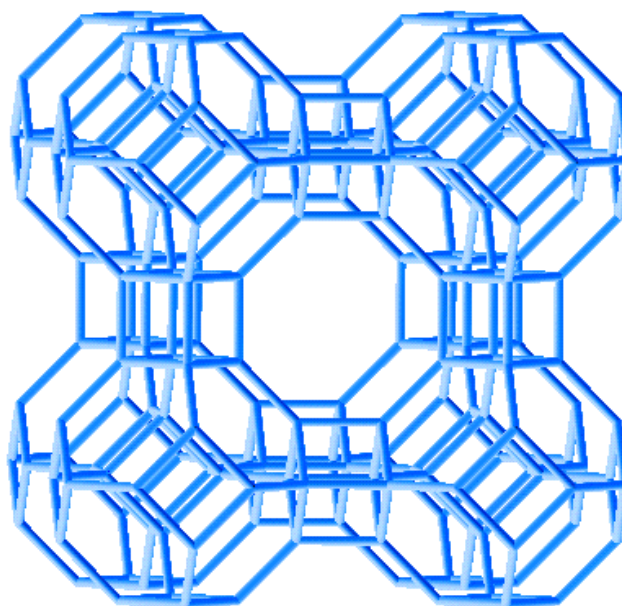
La prima zeolite sintetica di interesse commerciale, sintetizzata nei laboratori della Linde Division della Union Carbide e a tutt'oggi quella di maggiore diffusione, è rappresentata dalla zeolite A. Essa ha il sodio come catione extrareticolare ed è caratterizzata da un rapporto Si/Al costante e pari ad 1.

L'unità strutturale caratteristica di questa zeolite è la cosiddetta *gabbia sodalitica*, o *gabbia  $\beta$*  (figura 2.6). Tale unità è costituita da anelli di 4 o 6 tetraedri interconnessi fra loro in modo da formare una struttura tridimensionale chiusa, avente forma di poliedro, di diametro pari a 6,6 Å.



**Figura 2.6.** La gabbia  $\beta$  (sodalitica).

Le unità sodalitiche sono a loro volta interconnesse tramite S.B.U. cubiche, così da creare un reticolo caratterizzato da cavità e canali. L'interconnessione nel modo detto di otto gabbie sodalitiche determina la formazione di una cavità più larga, detta *gabbia  $\alpha$*  (figura 2.7).



**Figura 2.7.** Interconnessione di otto gabbie  $\beta$  a formare la cavità detta gabbia  $\alpha$  (tipo strutturale [LTA]).

La *gabbia*  $\alpha$  ha diametro di 11 Å ed è collegata a quattordici cavità: più specificamente, a sei gabbie  $\alpha$  attraverso anelli ad 8 tetraedri di dimensione utile 4,2 Å e ad otto gabbie  $\beta$  mediante anelli a 6 tetraedri di circa 2 Å di diametro. La struttura della zeolite A è prototipo del tipo strutturale [LTA].

## 2.5 Proprietà ed applicazioni

Le zeoliti si distinguono dagli altri tectosilicati per la presenza, nella loro struttura, di cavità e di canali uniformi, intercomunicanti e di dimensioni comprese tra 3 e 10 Å, con la conseguenza che esse risultano caratterizzate da estese superfici ed ampi volumi interni. Tali pori, detti *micropori* per le loro dimensioni ( $< 20$  Å), sono occupati in condizioni normali, come si è visto, da molecole d'acqua e cationi metallici, che non sono parte integrante dell'impalcatura rigida alluminosilicatica e possono essere, rispettivamente, allontanati o scambiati senza alterare la stabilità della struttura stessa. Ciò giustifica le straordinarie proprietà (*adsorbimento*, *catalisi*, e *scambio ionico*) delle zeoliti, inquadrabili nella classe dei *materiali microporosi*, sulle quali si basano interessanti applicazioni a livello industriale.

### 2.5.1 Adsorbimento

Le molecole d'acqua, presenti normalmente nella rete di cavità e di canali della struttura zeolitica, possono essere rimosse tramite riscaldamento (processo di *attivazione termica* della zeolite), a

temperature che garantiscano comunque la stabilità termica del materiale, rendendo in questo modo disponibile la microporosità della zeolite a molecole, soprattutto polari, di diametro critico non superiore alle “finestre di accesso” ai canali stessi. Da questa proprietà deriva l’impiego delle zeoliti come *adsorbenti* (Breck, 1974; Colella, 1989; Aiello et al., 1980; Nastro e Colella, 1983) in processi industriali di purificazione e separazione di miscele gassose e liquide. In particolare, le applicazioni nel campo della purificazione dipendono dalla affinità delle zeoliti verso molecole polari o polarizzabili ed i processi di separazione si basano sul diametro critico dei costituenti la miscela (azione di *setacciamento molecolare*).

Si può procedere, ad esempio, alla separazione degli idrocarburi saturi lineari da quelli a catena ramificata o, data la spiccata affinità delle zeoliti per molecole polari, è possibile separare gli idrocarburi saturi da quelli insaturi, che sono meno polari.

La zeolite sintetica A, nella sua forma originaria o modificata per scambio ionico, ad esempio nella forma potassica, è largamente impiegata nel processo di essiccamento del gas di cracking. In questo processo, l’utilizzo di un adsorbente con pori di ridotta dimensione, dato che l’ingombro del potassio è superiore a quello del sodio, ha lo scopo di rendere la zeolite selettiva per le molecole d’acqua, impedendo in tal modo l’adsorbimento anche di altri gas presenti in miscela.

Un altro utilizzo delle zeoliti come adsorbenti è in operazioni di deumidificazione di prodotti, essiccazione di merci, disidratazione di ambienti. Questa proprietà viene sfruttata commercialmente in maniera varia, impiegando, ad esempio, materiali zeolitici preattivati

come disidratanti per imballaggi di medicinali o apparecchiature ottiche, deumidificanti del freon in circuiti frigoriferi, disappannanti di vetri-camera.

Un'altra applicazione è legata alla captazione ed accumulo di energia solare (Tchernev, 1980; Nastro et al., 1983), basata sull'adsorbimento d'acqua e sulla possibilità di utilizzare l'energia termica ad esso connessa. È infatti possibile immaginare che il processo endotermico di disidratazione di una zeolite, che riempia, sotto forma di granuli, un pannello a perfetta tenuta, possa avvenire ad opera dell'energia solare. Se il vapore desorbito viene rimosso, la zeolite anidra ha la potenziale capacità di restituire l'energia immagazzinata nel corso della disidratazione, quando venga messa nella condizione di riadsorbire l'acqua di cui è stata privata. Si possono realizzare, a questo fine, sistemi “aperti”, in cui l'acqua, desorbita dalla zeolite in fase di attivazione, non è recuperata, oppure sistemi “chiusi”, in cui l'acqua rilasciata dalla zeolite è recuperata e riutilizzata nella successiva fase di adsorbimento.

Basata ancora sul calore connesso all'adsorbimento d'acqua è una recentissima applicazione delle zeoliti come barriere antincendio. Le zeoliti, infatti, hanno mostrato una migliore capacità di ritardare la trasmissione del calore rispetto ai materiali comunemente utilizzati per questo scopo, quali la lana di roccia e la gibbsite. Tale proprietà, inoltre, può essere ulteriormente migliorata facendo adsorbire alla zeolite delle sostanze inibitrici di fiamma.



### 2.5.2 Catalisi

Le estese superfici interne e la presenza su di esse di siti attivi determinano le condizioni per un proficuo utilizzo delle zeoliti come *catalizzatori* (Dyer, 1988). La creazione di siti attivi può essere ottenuta per sostituzione dei cationi dell'impalcatura con ioni  $H^+$ , attraverso i quali vengono catalizzate reazioni quali cracking, ossidazione, polimerizzazione e isomerizzazione.

L'utilizzo delle zeoliti come catalizzatori risale solo all'ultimo trentennio ed è uno dei maggiori successi applicativi di questi materiali. Le zeoliti sono catalizzatori acidi dotati di notevole efficienza e versatilità, ma possono anche fungere da supporto a catalizzatori metallici e quindi essere utilizzati come catalizzatori bifunzionali. La funzione acida di questi materiali, la più elevata di quelle esibite dai catalizzatori eterogenei, è dovuta alla presenza di siti acidi di Brønsted e Lewis nella loro struttura reticolare. Tali siti possono essere ulteriormente aumentati con uno scambio iniziale con ioni ammonio e successiva eliminazione dell'ammoniaca per calcinazione. In questo modo si ottiene quella che viene normalmente definita la forma H della zeolite.

Il principale impiego di tali materiali come catalizzatori è il cracking catalitico in letto fluido, in cui frazioni pesanti del petrolio sono trasformate in frazioni più leggere. La zeolite che si utilizza in questo caso è la forma de-alluminata e stabile della zeolite sintetica Linde X.

Altra applicazione più recente è quella, sviluppata dalla Mobil, per l'ottenimento di benzine ad alto numero di ottano, dove la zeolite,

in questo caso la ZSM-5, viene utilizzata per la trasformazione del metanolo in una miscela di idrocarburi subito utilizzabile per i motori.

Nelle reazioni di ossidazione, idrogenazione ed alchilazione, invece, i materiali zeolitici vengono utilizzati come supporto di catalizzatori metallici. Il metallo può far parte del reticolo, sostituendo l'alluminio, o può essere introdotto nei canali del reticolo, attraverso un processo di scambio ionico, come catione, che viene poi ridotto tramite una corrente calda di idrogeno. In questi processi, in genere, viene utilizzato il complesso attivato Pt/H-mordenite.

Al di fuori delle singole applicazioni che possono interessare le zeoliti in relazione alle loro specifiche proprietà, la caratteristica che interessa tutti i catalizzatori zeolitici è la “shape selectivity” (selettività per forma), cioè la capacità di selezionare i prodotti di reazione in funzione del loro ingombro e della loro forma, in maniera tale che le molecole con dimensioni inferiori alle “finestre di accesso” ai canali della zeolite possono accedervi o uscirne, mentre quelle di dimensioni maggiori risultano escluse da tale passaggio. Così, ad esempio, di una miscela di paraffine, solo le n-paraffine possono accedere ai canali oppure, nella reazione di alchilazione del benzene su catalizzatore H-ZSM-5 con impiego di etilene, si registra un'elevata selettività per il mono-etilbenzene, in quanto il dietilbenzene ha dimensioni tali da non poter poi uscire dalla struttura microporosa.

### 2.5.3 Scambio ionico

Le zeoliti, poste a contatto con soluzioni elettrolitiche, sono in grado di scambiare, in maniera più o meno completa, gli ioni presenti nel proprio reticolo con quelli presenti nella fase acquosa. Questa proprietà, definita di *scambio ionico*, è determinata dal fatto che i cationi, presenti nei canali per bilanciare la carica negativa del reticolo derivante dalla presenza di alluminio in coordinazione tetraedrica, sono legati piuttosto debolmente all'impalcatura anionica della zeolite. I legami ionici esistenti tra quest'ultima ed i cationi, infatti, risultano indeboliti dall'azione dielettrica esercitata dalle molecole d'acqua. Ciò rende possibile la sostituzione di tali cationi con altri presenti nella fase soluzione.

L'entità massima di tale sostituzione è definita *capacità di scambio cationico*: essa rappresenta il numero di milliequivalenti di cationi che possono essere scambiati per grammo di materiale zeolitico. Tale grandezza è funzione del rapporto Si/Al, risultando massima quando tale rapporto assume valore unitario.

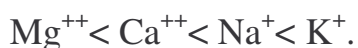
Nella Tabella 2.1 sono riportate le capacità di scambio di alcune zeoliti, espresse in milliequivalenti di catione scambiato per grammo di zeolite. Come si può notare, quasi tutte le zeoliti presentano un intervallo di valori di capacità di scambio, poiché per ogni tipologia strutturale può esistere una variabilità del rapporto fra i tetraedri occupati dal silicio e quelli occupati dall'alluminio e quindi una conseguente variabilità della capacità di scambio. Fa eccezione la zeolite Linde A, che è una delle poche zeoliti a stechiometria fissa.

**Tabella 2.1.** Capacità di scambio di alcune zeoliti.

<i>Zeolite</i>	<i>Capacità di scambio, mEq/g</i>	
	minima	massima
Cabasite	2,42	4,44
Clinoptilolite	2,19	3,11
Erionite	2,53	3,23
Linde A	5,48	5,48
Linde X	3,67	5,29
Mordenite	1,95	2,57
Phillipsite	3,18	4,95

Occorre notare che la capacità di scambio *effettiva* di una zeolite verso un dato catione dipenderà, in primo luogo, dalla concentrazione in soluzione degli ioni concorrenti, ma anche e soprattutto dalla affinità che la zeolite presenta verso ciascuno di essi. Tale affinità è definibile solo in relazione a quella mostrata per un altro catione, che fa da antagonista nello scambio. La misura della preferenza che uno scambiatore esibisce per uno ione rispetto ad un altro è detta *selettività*.

Lo studio di più coppie cationiche, in relazione a ciascun termine zeolitico, consente di determinare le sequenze di selettività, che riportano i cationi presi in esame in ordine di crescente o decrescente affinità. La phillipsite e la cabasite, ad esempio, presentano nei confronti dei vari cationi un'identica sequenza di selettività (Eisenman, 1962):



Gli impieghi delle zeoliti come scambiatori cationici spaziano dalla detergenza alla produzione di ammendanti e fertilizzanti per suoli agricoli, dalla rimozione di inquinanti da acque di scarico alla zootecnia.

In detergenza è stata finora utilizzata quasi esclusivamente la zeolite sintetica Linde A (Dyer, 1988), nella sua forma sodica, dati i bassi costi di produzione, legati in gran parte alla sua rapida cinetica di cristallizzazione. Questa zeolite viene infatti utilizzata come *builder* nei detergenti per l'eliminazione della durezza dalle acque, in sostituzione dei polifosfati, rivelatisi altamente inquinanti, essendo in grado di rimuovere dall'acqua cationi calcio e magnesio, prevenendo così la loro precipitazione con i saponi e la conseguente riduzione dell'attività detergente. In alcuni casi alla Na-A si accoppia la Na-X, anch'essa sintetica, al fine di migliorare l'efficienza di abbattimento del magnesio durante il ciclo di lavaggio.

In agricoltura e zootecnia, come nel campo della tutela ambientale, sono le zeoliti naturali ad assumere un ruolo predominante, sia per motivi di carattere economico che per le specifiche proprietà connesse con la loro elevata selettività per specie tossiche e nocive.

Gran parte delle applicazioni in agricoltura derivano dall'abilità delle zeoliti di fungere da *agenti a lento-rilascio* di nutrienti nel suolo, di migliorare la ritenzione dei composti azotati e dei nutrienti in generale. L'aggiunta di zeoliti naturali in suoli agricoli ed in substrati adibiti alle coltivazioni orticole e floricole in serra (sabbia, pomice, torba, lapilli) comporta: (a) un netto miglioramento quali-quantitativo della produzione; (b) una riduzione dell'utilizzo di fertilizzanti

sintetici; (c) una riduzione dell'acqua di irrigazione; (d) una riduzione dell'inquinamento del sistema idrologico superficiale e profondo (Mumpton, 1984; Allen e Ming, 1995).

Numerosi studi condotti in vari paesi su allevamenti zootecnici hanno dimostrato i benefici delle zeoliti nell'alimentazione animale. Un'aggiunta dal 2 al 3% di zeolite ai tradizionali mangimi fa registrare un incremento di peso ed una diminuzione dell'incidenza di malattie ed infezioni varie (Mumpton, 1984; Pond, 1995; Harvey et al., 1993).

Lo scambio ionico con utilizzo di zeoliti, sia naturali che sintetiche, ha un ruolo di primo piano nella rimozione di specie cationiche inquinanti da reflui industriali e municipali.

L'inquinamento delle risorse idriche, infatti, è un problema molto sentito in Italia, come nel mondo. Esistono molte specie cationiche che, se presenti in grosse concentrazioni superiori ai limiti di tollerabilità, risultano dannose sia per la vita acquatica che per la vita terrestre, nonché, attraverso la catena alimentare, per l'uomo.

Le zeoliti presentano, rispetto alle tradizionali resine organiche utilizzate nella rimozione di cationi inquinanti da acque di scarico, vantaggi e svantaggi. Tra i primi, possiamo includere l'esistenza di possibili e favorevoli sequenze di selettività, che consentono la rimozione selettiva di particolari cationi (Colella e Pansini, 1988; Pansini e Colella, 1989; Pansini e Colella, 1991; Colella et al., 1994), la migliore stabilità termica ed il costo più basso, specialmente se si prendono in considerazione termini presenti abbondantemente in natura. Gli svantaggi risiedono, invece, nella minore capacità di scambio cationico e nella minore stabilità chimica.

I processi di scambio cationico per la depurazione di acque prevedono due diverse soluzioni impiantistiche:

- ✓ eluizione di un letto di materiale zeolitico in colonna;
- ✓ aggiunta diretta di materiale zeolitico in reattori batch.

#### *Scambio cationico in colonna*

Lo scambio cationico in colonna prevede l'eluizione di letti fissi di materiale zeolitico granulare con acqua contenente i cationi da rimuovere. La dimensione dei grani e la densità d'impacchettamento devono assumere valori tali da far funzionare l'impianto correttamente.

Valori bassi della dimensione dei grani, così come un'elevata densità d'impacchettamento, producono un eccessivo aumento delle perdite di carico in colonna. Viceversa, grani di dimensioni elevate e basse densità d'impacchettamento producono formazione di vie preferenziali per il liquido che attraversa il letto, con il risultato di un'utilizzazione parziale di quest'ultimo (fenomeno del *channeling*).

Quando il letto si è esaurito, deve essere rigenerato mediante eluizione con soluzioni concentrate di sodio, in quanto la forma sodica delle zeoliti appare la più conveniente per le operazioni di scambio cationico. Una rigenerazione completa del letto è però praticamente impossibile e comunque non conveniente, e la sua ottimizzazione è proprio uno dei problemi connessi al progetto di un impianto di scambio ionico in colonna.

In genere, un impianto di scambio ionico industriale prevede più colonne in parallelo nelle quali si alternano ciclicamente fasi di funzionamento e fasi di rigenerazione.

*Scambio cationico con aggiunta diretta*

Un'alternativa all'utilizzo di colonne di scambio ionico è rappresentata, come visto in dettaglio nel paragrafo 1.4.4, dall'aggiunta diretta di materiale zeolitico, ridotto in polvere, all'acqua di scarico da trattare. Tale materiale viene miscelato in reattori batch, sotto continua agitazione, in quantità tali e per un tempo sufficiente da permettere che la reazione di scambio conduca la concentrazione dell'inquinante al di sotto dei limiti previsti dalla legge. Successivamente, si procede, utilizzando specifiche tecniche (incapsulamento in matrice cementizia o trattamento termico), allo smaltimento in discarica o al riutilizzo del fango zeolitico di risulta.

Le attuali o potenziali applicazioni delle zeoliti come scambiatori cationici nel campo della depurazione delle acque riguardano essenzialmente:

- ✓ la rimozione di  $\text{NH}_4^+$  da acque di scarico urbane ed industriali;
- ✓ la rimozione di metalli pesanti da acque di scarico industriali;
- ✓ la rimozione di radionuclidi da acque di scarico di centrali nucleari.

Risultati di studi sulla rimozione di ammonio da acque di scarico, condotti sia in laboratorio che su impianti pilota (Mercer et al., 1970), hanno portato all'utilizzazione di tufi a clinoptilolite, una zeolite naturale largamente diffusa, le cui forme calcica e sodica presentano un'elevata selettività per l' $\text{NH}_4^+$  (Breck, 1974; Colella, 1996). Oltre alla clinoptilolite, altre zeoliti naturali, quali phillipsite, cabasite, mordenite ed erionite, sono state proposte nella rimozione di ammonio (Klieve e Semmens, 1980; Amicarelli et al., 1988; Ciambelli et al., 1985a; Ciambelli et al., 1985b; Colella et al., 1983, 1984). Inoltre, merita sicuramente menzione l'utilizzo di zeoliti naturali nella



rimozione di ammonio in impianti di piscicoltura (Mumaw et al., 1981; Ciambelli et al., 1984).

Quanto alla rimozione di metalli pesanti da acque di scarico, gli studi fino ad ora eseguiti hanno riguardato essenzialmente piombo, cadmio e cromo, utilizzando phillipsite e cabasite (Colella, 1999).

Per ciò che concerne la rimozione del piombo da reflui industriali, risultati interessanti sono stati ottenuti con uno scambio in colonna usando sia tufi a phillipsite che tufi a cabasite (Colella e Pansini, 1988; 1989).

Per la rimozione del cadmio, risultati ottenuti da prove di scambio in colonna hanno dimostrato che la riduzione dell'efficienza dello scambio della cabasite, utilizzata per queste prove sperimentali, risulta accettabile solo per reflui non eccessivamente sodici (Colella et al., 1995). Nel caso della rimozione in condizioni statiche, invece, l'abbattimento del cadmio è ostacolato dai limiti di legge molto bassi, il cui raggiungimento richiede un rilevante impiego di zeolite, provocando la produzione di grosse quantità di fanghi difficili poi da smaltire (Albino et al., 1995; Semmens e Martin, 1988).

Nel caso del cromo, sono stati studiati tufi a phillipsite, cabasite, mordenite, clinoptilolite e ferrierite, ma tutte queste zeoliti hanno dato come risultato un processo di scambio non reversibile (Pansini et al., 1991; Loizidou et al., 1992). Ciò rende il processo di abbattimento per aggiunta diretta dello scambiatore preferibile rispetto allo scambio in colonna, in conseguenza della difficoltà nel rigenerare il letto esaurito.

Molti sono i processi sviluppati per la rimozione di radionuclidi da acque di scarico di centrali nucleari mediante utilizzo di zeoliti come scambiatori cationici (Pansini, 1996).

Determinante, inoltre, è stato l'utilizzo di zeoliti in casi di incidenti occorsi a centrali nucleari per ridurre l'impatto ambientale. In particolare, per la decontaminazione che ha seguito l'incidente di Chernobyl (Chelishchev, 1995) furono utilizzate circa 500000 tonnellate di clinoptilolite proveniente da Ucraina, Georgia e Russia allo scopo di decontaminare acque radioattive e latte, ridurre la radioattività nei suoli e nelle piante, come aggiunta nella dieta degli animali a rischio e come medicamento per la rimozione di radionuclidi nel corpo umano.

I buoni risultati ottenuti finora hanno promosso ulteriori ricerche nel campo della depurazione di acque inquinate da radionuclidi. Numerosi risultano i lavori nella letteratura scientifica che privilegiano tale argomento (cfr. riferimenti in: Pansini, 1996).

#### 2.5.4 Applicazioni non convenzionali

Numerose, negli ultimi anni, sono state le proposte per l'impiego delle zeoliti in settori *non canonici*. Le zeoliti, infatti, sono candidate per le seguenti applicazioni:

- ✓ come cariche nella fabbricazione di materiali polimerici. Si è osservato che, prescambiate al rame, le zeoliti possono svolgere azione antimicrobica, e ciò risulta utile per la produzione di manufatti da utilizzare in ambienti aperti al pubblico;
- ✓ come materiali a risposta ottica. Film sottili possono essere utilizzati per l'immagazzinamento di dati ottici;
- ✓ come strutture che ospitano specie elettrochimicamente attive per celle a combustibile;

- ✓ come setacci molecolari in membrane impiegate come sensori chimici;
- ✓ come materie prime per la produzione di materiali ceramici. Di questa applicazione si è discusso in maniera approfondita nel paragrafo 1.4;
- ✓ come strati sottili sulla superficie a struttura a nido d'ape delle marmitte catalitiche per migliorarne il potere disinfuante;
- ✓ in aggiunta al millenario impiego del tufo zeolitico come pietra da costruzione (de' Gennaro et al., 1983; de' Gennaro et al., 1984), è stata proposta un'altra applicazione nel settore edilizio, quella dell'aggiunta ad *attività pozzolanica* del clinker di Portland (Sersale e Frigione, 1985). Il cemento ottenuto, nel quale trova una valida utilizzazione la polvere di cava, che si produce con il taglio dei blocchetti tufacei, presenta caratteristiche paragonabili con quelle del cemento pozzolanico.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Aiello R., Colella C., Di Lorenzo A., (1980) Impiego di zeoliti naturali per l'abbattimento di inquinanti in effluenti gassosi: *Inquinamento* **5**, 1980.
- Albino V., Cioffi R., Pansini M., Colella C., (1995) *Envir. Thecnol.* **16**, 147.
- Allen E.R., Ming D.W., (1995) Recent progress in the use of natural zeolites in agronomy and horticulture. *Natural Zeolites '93. Occurrence, Properties, Use*. D. W. Ming and F.A. Mumpton (eds.), Int. Comm. Natural Zeolites, Brockport, New York, 14420, 477.
- Amicarelli V., Baldassarre G., Boghetic G., Liberti L., Limoni N., (1988) Use of Italian zeolites for deammoniation of municipal wastewaters. In: *Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on Environmental Protection*, 2.A-75-82.
- Barrer R.M., (1982) *Hydrothermal chemistry of zeolites*, Academic Press, London.
- Boles Jr. (1972) Composition, optical properties, cell dimensional thermal stability of some heulandite group zeolites. *Am. Miner.* **57**; 1463.
- Breck D. W., (1974) *Zeolite molecular sieves*, Wiley, New York.
- Buondonno A., *Bollettino AIZ (Associazione Italiana Zeoliti)*, Napoli, **20**, 11 (2003).
- Chelishchev N. F., (1995) Use of natural zeolites at Chernobyl: *Natural Zeolites '93. Occurrence, Properties, Use*, D. W. Ming e

- F. A. Mumpton (eds.), International Committee on Natural Zeolites, Brockport, New York 14420, 525.
- Ciambelli P., Corbo P., Liberti L., Lopez A. P., Porcelli C., (1985a) Ammonia removal from municipal water by phillipsite. In: *Zeolites: synthesis, structure, technology and application*, Hocevar D. S., Pejovnik S. (eds.) Elsevier, Amsterdam, 539.
- Ciambelli P., Corbo P., Lumare F., Porcelli C., (1984) Ammonium ion exchange with phillipsite tuff in relation to aquacultural system. In: *Zeo-agriculture*, Pond W. G., Mumpton F. A. (eds.), Westview Press Boulder, Colorado, 245.
- Ciambelli P., Corbo P., Porcelli C., Rimoli A., (1985b) Ammonia removal from wastewater by natural zeolites. I. Ammonium ion exchange properties of an Italian phillipsite tuff: *Zeolites* **5**, 184.
- Colella C., Aiello R., Nastro A., (1984) Evaluation of phillipsite tuff for the removal of ammonia from aquacultural wastewater. In: *Zeo-agriculture, use of natural zeolites in agriculture and aquaculture*, Pond W. G., Mumpton F. A. (eds.), Westview Press, Boulder, Colorado, 239.
- Colella C., Nastro A., Aiello R., (1983) Impiego di tufi zeolitici per la rimozione di ammonio da acque reflue: *Engineerig Materials, Proc. of the 1<sup>st</sup> National Meeting ASMI*, 193.
- Colella C., de' Gennaro M., Aiello R., in *Natural zeolites: Mineralogy, Occurrence, Properties, Applications*, D. L. Bish and D. W. Ming, Eds., Reviews in Mineralogy & Geochemistry, Miner. Soc. of America, Vol. 45, Washington, D. C., 2001, p. 551.
- Colella C., de' Gennaro M., Langella A., Pansini M., (1994) in *Proc. 4<sup>th</sup> International Conference on Natural Zeolites*.

- Colella C., de' Gennaro M., Langella A., Pansini M., (1995) *Cadmium removal from wastewater using chabasite and phillipsite*. Natural Zeolites '93. Ming D. W. Mumpton 377-384.
- Colella C., in *Handbook of Porous Solids*, F. Schüth, K. S. W. Singh and J. Weitkamp, Eds., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002, Vol. 2, p. 1156.
- Colella C., (1996) Ion exchange equilibria in zeolite minerals: *Mineralium Deposita* **31**, 554.
- Colella C., (1999) Natural zeolites in environmentally friendly processes and applications. In: *Porous Materials in Environmentally Friendly Processes*, I. Kiricsi, G. Pal-Borbely, J. B. Nagy, H. G. Karge Eds., Elsevier, 641.
- Colella C., Pansini M., (1988) in *Perspective in Molecular Sieve Science*, W. H. Flaska and T. E. Whyte Eds., ACS Symposium; 500.
- Collela C., Pansini M., (1989) *Lead pollution control by zeolite*. Mat. Eng. 1, 623-630.
- Colella C., (1989) Struttura, proprietà ed applicazioni di zeoliti naturali italiane: *Notiziario G.M.G.N.* **10** (21), 9.
- de' Gennaro M., Colella C., Franco E., Aiello R., (1983) Italian Zeolites 1. Mineralogical and technical features of Neapolitan yellow tuff: *Industrial Minerals* **186**, 47.
- de' Gennaro M., Colella C., Aiello R., Franco E., (1984) Italian Zeolites 2. Mineralogical and technical features of Campanian tuff: *Industrial Minerals* **204**, 97.
- de' Gennaro M., Langella A., (1996) Italian zeolitized rocks of technological interest: *Mineralium Deposita* **31**, 452.

- de' Gennaro M., Petrosino P., Conte M. T., Munno R., Colella C., (1990) *European Journal of Mineralogy* **2**, 779.
- Dyer J., (1988) *An introduction to zeolite molecular sieves*, J. Wiley and Son, Chichester.
- Eisenman G., (1962) Cation selective glass electrodes and their mode of operation: *Biophys. J.* **2**, 259.
- Gottardi G., Galli E., (1985) *Natural zeolites*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo.
- Hay R. L., in: *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*. L. B. Sand, F. A. Mumpton (eds.), Pergamon Press, Elmsford, New York, 1978, p. 135-143.
- Harvey R.B., Kubena L.F., Phillips T.D., (1993) Dietary inclusion of zeolitic ores and aluminosilicates to modify the toxicity of Aflatoxin to livestock and poultry: a review. *Zeolite'93*. 4<sup>th</sup> International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites, Boise, Idaho, June 20-28 1993, Abstracts Volume, 118-120.
- Klieve J. R., Semmens M. J., (1980) An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal: *Water Res.* **14**, 161.
- Loewenstein W., (1954) The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates: *Am. Mineral.* **39**, 92.
- Loizidou M., Haralambous K., Loukatos A., Dimitrakopoulou D., (1992) *Natural zeolites and their ion exchange behaviour towards chromium*, *J. Environ. Sci. Health A* **27** (7). 1759-1769.
- Mason B., Sand L. B., (1960) Clinoptilolite from Patagonia. The relationship between clinoptilolite and heulandite. *Am. Miner.* **45**; 341.

- Meier W. M., Olson D. H., (1992) *Atlas of zeolite structure types*, Butterworth-Heinemann, London, 6.
- Mercer B. W., Ames L. L., in *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, L. B. Sand and F. A. Mumpton Eds., Pergamon Press, Elmsford, NY, 1978, p. 451.
- Mercer B. W., Ames L. L., Touhill C. J., Van Slike W. J., Dean R. B., (1970) Ammonia removal from secondary effluents by selective ion exchange: *J. Water Pollut. Control Fed.* **42** (2), R95.
- Mumaw L., Bruin W., Nightngale J., (1981) Evaluation of a recirculating freshwater salmon rearing facility using clinoptilolite: *J. World Maricul. Soc.* **12** (1), 40. et al., 1981
- Mumpton F.A., (1984) The role of natural zeolites in agriculture and aquaculture. *Zeo-Agriculture. Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*. Pond W.G. & Mumpton F.A. (eds.), Westview Press, Boulder, Colorado, 3-27.
- Mumpton F. A., in: *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. F. A. Mumpton (ed.), Short Course Notes Vol. 4, Mineralogical Society of America, Washington, 1977, p. 1-17.
- Nastro A., Aiello R., Colella C., Conte M., Fittipaldi F., (1983) Solar energy storage by natural zeolites. I. Dehydration of zeolitic tuff. In: *Alternative Energy Sources III, Vol. I, Solar Energy*, T. Nejat Veziroglu Ed., hemisphere Publishing Corp., Washington, 265.
- Nastro A., Colella C., (1983) Column ion exchange data for ammonium removal from water by phillipsite tuff: *Ing. Chim. Ital.*, 41.



- Pansini M., Colella C., de' Gennaro M., (1991) *Chromium removal from water by ion exchange using zeolite*. *Desalination* **83**, 145-157.
- Pansini M., Colella C., (1991) *Desalination*, **78**; 287.
- Pansini M., Colella C., (1989) *Materials Engineering*, **1**; 623.
- Pansini M., (1996) Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection: *Mineralium Deposita* **31**, 563.
- Pond W.G., (1995) Zeolites in animal nutrition and health: a review. *Natural Zeolites'93*. D. W. Ming and F.A. Mumpton (eds.), Int. Comm. Natural Zeolites, Brockport, New York 14420, 449-457.
- Rinaldi R., Pluth J. J, Smith J., (1974) Zeolites of the phillipsite family. Refinement of the crystal structures of phillipsite and harmotome: *Acta Cryst.*, **B30**, 2426.
- Semmens M. J., Martin W. P., (1988) *The influence of the pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions*. *Water. Res.* **22**, 537-542.
- Sersale R., Frigione G., (1985) Natural zeolites as constituents of blended cements. In: *Zeolites, Synthesis, Structure, Technology and Application Studies*, Surface Science and Catalysis N° 24, B. Drzàì, S. Hocévar e S. Pejovnik (eds.), Elsevier, Amsterdam, 523.
- Sersale R., (1978) Occurrences and uses of zeolites in Italy. In: *Natural Zeolites. Occurrences, Properties and Use*, L. B. Sand, F. A. Mumpton Eds., Pergamon Press, Elmsford, 285.
- Sersale R., *Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. (Naples)* **1958**, 25, 181-207.
- Sudo T., *J. Geol. Soc. Japan* **1950**, 56, 13-16.
- Tchernev D. L., (1980) The use of zeolites in solar cooling. In: *Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. Zeolites*, L. V. C. Rees (ed.) Heyden, London, 788.

## **CAPITOLO 3**

### **FINALITÀ E IMPOSTAZIONE DELLA RICERCA**

#### **3.1 Linee della ricerca**

Come visto nel paragrafo 1.4, una delle potenziali applicazioni delle zeoliti è il loro utilizzo, nella forma cationica originaria o dopo un opportuno pre-scambio, come precursori di materiali ceramici. Il trattamento termico a temperature opportunamente elevate, infatti, può portare, in dipendenza della specifica composizione chimica del sistema, alla produzione di un particolare materiale ceramico.

In tale contesto, inoltre, si è anche discusso della possibilità ulteriore di considerare il trattamento termico come una procedura di inertizzazione dei fanghi zeolitici, caricati, mediante un processo di scambio ionico, di inquinanti cationici rimossi da acque di scarico, e di utilizzarli pertanto come materia prima secondaria per l'industria ceramica.

Alla luce di quanto detto, la ricerca eseguita nel presente lavoro di dottorato si è sviluppata secondo due linee distinte:

- a) in primo luogo, si è studiata la possibilità di ottenere materiali ceramici attraverso il trattamento termico di zeoliti sintetiche, pre-scambiate con opportuni cationi, o di zeoliti naturali, procedendo anche alla valutazione delle proprietà fisiche e meccaniche dei prodotti finali;

- b) in secondo, si è esaminata la possibilità di trasformare polveri di zeolite sintetica o naturale, provenienti da operazioni di depurazione di acque reflue, in materiali ceramici “sicuri” dal punto di vista ambientale, reinserendole così, quale risorsa, in un ciclo produttivo.

### 3.2 Produzione di materiali ceramici per trattamento termico di zeoliti

Sono stati studiati due esempi di applicazione delle zeoliti nella fabbricazione di materiali ceramici:

- produzione di materiali ceramici colorati;
- sintesi di celsiana di stronzio.

#### 3.2.1 Ceramiche colorate

È stata valutata la possibilità di ottenere materiali ceramici colorati per trattamento termico di zeoliti sintetiche pre-scambiate con opportuni cationi di metalli di transizione, o di zeoliti naturali.

Poiché i cationi di metalli di transizione sono agenti cromofori, la loro introduzione nella struttura della zeolite dà origine a particolari colorazioni, che permangono, in modo più o meno marcato, anche in seguito al trattamento termico. Ciò permette di ottenere sia materiali ceramici colorati sia polveri da impiegare come pigmenti ceramici (Kowalak et al., 1999; Pogrebenkov et al., 1998). Dal momento che la distribuzione dei cationi extra-reticolari nella struttura zeolitica è

statisticamente omogenea, lo scambio con cationi cromofori porta a una distribuzione uniforme dei centri di colore, con una conseguente colorazione uniforme dei manufatti ceramici dopo il trattamento termico.

Come precursore bianco è stata scelta la zeolite sintetica A, in considerazione del suo basso costo e della sua ampia disponibilità sul mercato. Al fine di ottenere materiali ceramici colorati, essa è stata caricata, a differenti percentuali ponderali, con  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , entrambi agenti cromofori.

Come materiali contenenti zeoliti naturali sono stati presi in esame un tufo a contenuto prevalente di clinoptilolite e un tufo a contenuto prevalente di phillipsite, i quali contengono ossidi di ferro come agenti cromofori.

Questo studio ha avuto come scopo anche quello di valutare la possibilità di impiego delle polveri di zeolite sintetica A pre-scambiata con  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cr}^{3+}$  come pigmenti nella composizione di smalti, ovvero di rivestimenti vetrosi applicati alla superficie di un manufatto ceramico al fine di conferirgli particolari caratteristiche tecniche ed estetiche (vedi paragrafo 1.2.4).

### 3.2.2 Celsiana di stronzio

La celsiana di stronzio, avente formula chimica  $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , è nota, al pari della celsiana di bario (vedi paragrafo 1.4.1), per le buone proprietà termiche ed elettriche. Essa può avere, infatti, interessanti applicazioni sia come refrattario, avendo un basso coefficiente di dilatazione termica e una elevata temperatura di

fusione (Bansal e Hyatt, 1991), che come supporto per circuiti integrati, essendo caratterizzato da una bassa costante dielettrica (Kobayashi, 2001).

Così come accade per la celsiana di bario, anche nella maggior parte delle procedure di sintesi della celsiana di stronzio, consistenti, ad esempio, nel trattare termicamente miscele di caolino e carbonato di stronzio (Kobayashi et al., 1999), si rileva, inizialmente, la cristallizzazione della forma polimorfa esagonale della celsiana, detta esacelsiana, caratterizzata da un elevato coefficiente di dilatazione termica, ed è necessario raggiungere temperature superiori a 1200°C al fine di ottenere la completa trasformazione di esacelsiana in celsiana.

L'obiettivo di questa parte della ricerca è stato lo studio della sintesi della celsiana di stronzio per trattamento termico della zeolite sintetica A, completamente scambiata con stronzio, come alternativa alle tradizionali tecniche di produzione a partire da miscele di ossidi.

### 3.3 Ceramizzazione di fanghi zeolitici caricati con cationi inquinanti

È condotto uno studio sull'inertizzazione, per trattamento termico, di fanghi zeolitici provenienti da operazioni di depurazione di acque reflue, valutando anche la possibilità di ottenere, in tal modo, materiali ceramici utilizzabili. Particolare attenzione è stata dedicata alla verifica dell'immobilizzazione dei cationi inquinanti attraverso opportuni test di rilascio.

Si è eseguito uno studio approfondito sull'impiego di materiali zeolitici, per aggiunta diretta, nella depurazione di reflui e sulla successiva fase di inertizzazione, per trattamento termico, dei fanghi di risulta, esaminando due casi differenti:

- utilizzo di un tufo zeolitico nel trattamento di reflui industriali contenenti cromo;
- impiego di miscele di zeoliti, una naturale ed una sintetica, nel trattamento di acque di scarico di centrali nucleari, contenenti radionuclidi.

### 3.3.1 Trattamento di reflui contenenti cromo

Il cromo, nella forma trivalente e soprattutto esavalente, viene considerato un potente agente cancerogeno a causa della sua capacità di modificare i processi di trascrizione del DNA, determinando, così, importanti aberrazioni cromosomiche (Benoit, 1976). Inoltre, la sua presenza, in forma cationica, nelle acque può provocare gravi danni ambientali (Bagchi et al., 2002).

Vari processi sono stati messi a punto per la rimozione del cromo da acque di scarico, come, ad esempio, la precipitazione chimica, la filtrazione attraverso membrane, l'adsorbimento su carboni attivi, e lo scambio ionico (Bailey et al., 1999).

In particolare, appare di notevole interesse l'utilizzo di scambiatori zeolitici per la rimozione del cromo da reflui industriali (Colella, 1995; Barros et al., 2004; Del Bosco et al., 2005).

Questa parte del lavoro di tesi ha avuto come obiettivo lo studio della possibilità di impiego di un tufo zeolitizzato a contenuto

prevalente di phillipsite nel trattamento di reflui industriali contenenti cromo.

In una prima fase, si è eseguito uno studio sulla cinetica delle reazioni di scambio, onde valutare il rapporto solido/liquido ottimale, tale, cioè, da portare la concentrazione del cromo al di sotto del limite di legge in tempi brevi.

Si è poi proceduto con lo studio dell'inertizzazione, per trattamento termico, dei fanghi di risulta.

In effetti, poiché lo scambio con il cromo risulta irreversibile, a causa della distorsione del reticolo zeolitico in seguito all'introduzione di uno ione trivalente, sembrerebbe risolto all'origine il problema della inertizzazione dei fanghi (Pansini et al., 1991). Nella pratica, però, i fanghi caricati con cromo rappresentano comunque un "mezzo" di immagazzinamento dell'inquinante non ottimale, soprattutto se si fanno considerazioni economiche sullo stoccaggio e sul trasporto di tali rifiuti.

Il problema potrebbe essere superato nel momento in cui i fanghi non siano da considerarsi dei materiali da inviare in discarica, ma materie prime secondarie di processi industriali.

La ricerca ha pertanto avuto come scopo aggiuntivo quello di studiare la possibilità di trattare termicamente i fanghi zeolitici caricati al cromo per la produzione di materiali ceramici.

### 3.3.2 Trattamento di reflui contenenti radionuclidi

Gli effetti delle radiazioni emesse dai radionuclidi naturali ed artificiali sugli animali e sugli uomini sono di estrema pericolosità.

Gli effetti patologici delle radiazioni ionizzanti si dividono in *effetti somatici* e *effetti genetici o ereditari*. I primi, colpiscono il corpo degli individui esposti; i secondi, la prole (Bianucci e Ribaldone Bianucci, 1977).

I meccanismi attraverso cui si manifestano i fenomeni di interazione delle radiazioni con gli organismi viventi non sono del tutto chiari, ma si sa con certezza che esse producono alterazioni chimiche nelle cellule.

Qualsiasi struttura molecolare all'interno della cellula può essere danneggiata, ma il DNA è il bersaglio più critico in quanto il danno ad un singolo gene può essere sufficiente a distruggere la cellula o ad alterarla profondamente (Ritz et al., 1999).

In tabella 3.1 vengono riportati i valori di concentrazione di cationi, radioattivi e non, caratteristici di un'acqua "tipica" di scarico di centrali nucleari (Dyer, 1988).

**Tabella 3.1.** Concentrazioni tipiche degli ioni in acque di scarico di centrali nucleari.

Ioni	Concentrazione [mg/l]
Na <sup>+</sup>	100
Ca <sup>2+</sup>	1,5
Mg <sup>2+</sup>	0,7
Cs <sup>+</sup>	17,0×10 <sup>-3</sup>
Sr <sup>2+</sup>	0,52×10 <sup>-3</sup>

Come appare evidente, il cesio (Cs<sup>137</sup>) e lo stronzio (Sr<sup>90</sup>) sono i radionuclidi principali presenti negli scarichi radioattivi.



L'inertizzazione di rifiuti contenenti tali cationi pericolosi si rende necessaria per le operazioni di trasporto, stoccaggio e smaltimento di scarichi radioattivi degli impianti nucleari.

Una valida tecnica per conseguire la riduzione del rilascio del contaminante nell'ambiente consiste nella rimozione dei cationi nocivi attraverso scambio ionico e nel successivo incapsulamento dello scambiatore utilizzato in matrice cementizia, per miscelazione con leganti idraulici, quali il cemento portland o la calce idraulica (Plecas et al., 1992).

L'utilizzo di resine organiche come scambiatori è risultato inefficace a causa della loro bassa stabilità termica e resistenza alle radiazioni (Dyer e Keir, 1984). Questo è il motivo per cui, negli ultimi anni, la ricerca si è focalizzata su scambiatori ionici inorganici, e, in particolare, sulle zeoliti. Esse, infatti, presentano una serie di vantaggi quali:

- a) alta selettività nei confronti dei principali contaminanti cationici presenti nelle acque di scarico delle centrali nucleari (Colella, 1996; Colella, 1999);
- b) comprovata resistenza termica ed alle radiazioni (Dyer, 1988);
- c) compatibilità con l'incapsulamento in matrice cementizia, in virtù della loro attività pozzolanica (Dyer, 1988);
- d) possibilità di riutilizzo dei radionuclidi recuperati come fonti di calore e radiazione (Mimura et al., 1994);
- e) basso costo.

La procedura di rimozione del cesio ( $\text{Cs}^{137}$ ) e dello stronzio ( $\text{Sr}^{90}$ ) attraverso l'utilizzo di zeoliti, sia naturali che sintetiche, è risultata particolarmente efficace.

Infatti, tra le zeoliti naturali, quelle ad alto rapporto Si/Al presentano un'elevata selettività nei confronti del cesio (Colella, 1996; Ames, 1965), mentre le zeoliti sintetiche a basso rapporto Si/Al, come la zeolite sintetica A, presentano un'elevata selettività per lo stronzio (Ames, 1962).

A causa della reversibilità delle reazioni di scambio si rende necessario un processo di inertizzazione dei fanghi. Numerose ricerche hanno dimostrato la validità della procedura di inertizzazione in matrice cementizia, in particolare per fanghi provenienti dai processi di rimozione di cesio con tufo zeolitizzato (Glasser et al., 1984; Aldrige et al., 1994; Bagosi e Csetényi, 1997).

In alternativa a tale metodo si può proporre un trattamento termico (Bosch et al., 2004). La clinoptilolite è stata, tra le zeoliti naturali, la più utilizzata in questo tipo di procedura (Goto et al., 1982; Bogdanova et al., 1998), ma anche gli studi sulla phillipsite (Komarnemi, 1985) hanno dato buoni risultati.

Sulla scia di sperimentazioni precedenti (Bosh et al., 2004), questa parte del lavoro di tesi ha lo scopo di verificare la validità di impiego di miscele di termini zeolitici, uno naturale (tufo phillipsitico) ed uno sintetico (zeolite A), per la rimozione di cesio e stronzio da acque contaminate provenienti da centrali nucleari. Lo studio ha come ulteriore obiettivo la messa a punto di una procedura di inertizzazione dei prodotti per trattamento termico dei fanghi zeolitici.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Aldridge L.P., Ray A.S., Stevens M.G., Day R.A., Leung S.H.F., Morassut P., Roukis G., in: Sorrel C.C., Ruys A.J. (Eds.), *International Ceramic Monographs, vol. 1* (Proc. Int. Ceramic Conf. AUSTCERAM 94), Australian Ceramic Society, Sydney, Australia (1994), p. 16.
- Ames L.L. Jr., *Can. Mineral.* 8 (1965) 325.
- Ames L.L. Jr., (1962) *Characterization of a strontium-selective zeolite*. *Am. Mineral.* 47:1317-1326.
- Bagchi D., Stohs S. J., Downs B. W., Bagchi M., Preuss H. G., *Toxicology* 180 (2002) 5-22.
- Bagosi S., Csetényi L.I., in: Justnes H. (Eds.), *Proc. 10th Int. Congress on the Chemistry of Cement, vol. 4*, Amarkai AB, Goeteborg, Sweden (1997), p. 4iv045.
- Bailey S. E., Olin T. J., Bricka R. M., Adrian D. D., *Water Res.* 33 (1999) 2469-2479.
- Bansal N. P. and Hyatt M. J., Crystallization and properties of Sr-Ba aluminosilicate glass-ceramic matrices. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1991, **12**, 1222-1234.
- Barros M. A. S. D., Silva E. A., Arroyo P. A., Tavares C. R. G., Schneider R. M., Suszek M., Sousa-Aguiar E. F., *Chemical Engineering Science*, 59 (2004) 5959-5966.
- Benoit D. A., *Water Res.*, 10 (1976) 497-500.
- Bianucci G., Ribaldone Bianucci E.; (1977) *Il trattamento delle acque residue industriali e agricole*, Hoepli, Milano, 381-405.

- Bogdanova V.I., Fursenko B.A., Galai G.I., Belitsky I.A., Predeina L.M., Pavlyuchenko V.S., Drobot I.V., in: Stenhouse M.J., Kirko V.I. (Eds.), *Defence Nuclear Waste Disposal in Russia: International Perspective*, NATO ASI Science Series No. 1 (Disarmament Technologies), vol. 18, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands (1998), p. 69.
- Bosh P., Caputo D., Liguori B., Colella C., *J. of Nuclear Materials*, 324 (2004) 183-188.
- Colella C., in Natural Zeolite '93, D. W. Ming and F. A. Mumpton (eds.), Int. Comm. Natural Zeolites, Brockport, New York, 1995, p. 363-375.
- Colella C. in: Misaelides P., Macasek F., Pinnavaia T.J., Colella C. (Eds.), *Natural Microporous Materials in the Environmental Technology*, NATO Science Series E 362 (Applied Science), Kluwer, Dordrecht, The Netherlands (1999), p. 207.
- Colella C., *Miner. Deposita* 31 (1996).
- Del Bosco S. M., Jimenez R. S., Carvalho W. A., *Journal of Colloid and Interface Science*, 281 (2005) 424-431.
- Dyer A., *An Introduction to Zeolites Molecular Sieves*, John Wiley, Chichester, UK (1988).
- Dyer A., Keir D., *Zeolites* 4 (1984) 215.
- Glasser F. P., Rahman A.A., Crawford R.W., McCulloch C.E., Angus M.J., in: Krisher W., Simon R. (Eds.), *Radioactive Waste Management, Testing, Evaluation, and Shallow Land Burial of Low and Medium Radioactive Waste Forms*, 13, Taylor & Francis, London (1984), p. 95.

- Goto Y., Matzusawa J., Matsuda S., in: Van Aphen H., Veniale F. (Eds.), *Development in Sedimentology*, Proc. 7<sup>th</sup> Int. Clay Conf., vol. 35, Elsevier Amsterdam (1982), p. 789.
- Kobayashi, Y., Sumi, K., Asi, T. and Kato, E., Fabrication of dense celsian ceramics by reaction of kaolin with SrCO<sub>3</sub> and BaCO<sub>3</sub>, *J. Ceram. Soc. Japan*, 1999, **107**, 657-661.
- Kobayashi, Y., Transformation kinetics from hexacelsian to celsian for powders having uniform particle size. *Ceramics International*, 2001, **27**, 179-184.
- Komarnemi S., *Clays Clay Miner.* 33 (1985) 145.
- Kowalak S., Wrobel M., Golebniak N., Jankowska A., Turkot B., in Porous Materials in Environmentally Friendly Processes, I. Kiricsi, G. Pal-Borbely, J.B. Nagy, H.G. Karge (eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, **125** (1999) 753.
- Mimura H., Akiba K., Kavamura K., *J. Nucl. Sci. Technol.* 31 (1994) 463.
- Pansini M., Colella C., de' Gennaro M, Chromium removal from water by ion exchange using zeolite, *Desalination*, 83 (1991) 145-157.
- Plecas I., Peric A., Kostadinovic A., Drljaca J., Glodic S., *Cement Concrete Res.* 22 (1992) 937.
- Pogrebenkov V. M., Sedel'nikova M. B., Vereshchangin V. I., *Glass and Ceramics*, **55**(1-2) (1998) 55.
- Ritz B., Morgenstern H., Froines J., Batts Young (1999) *Effects of Exposure To External Ionizing Radiation On Cancer Mortality In Nuclear Monitored For Radiation at Rocketdyne/Atomics International*, *Am. J. Ind. Med.* 35, 21-31.

## **CAPITOLO 4**

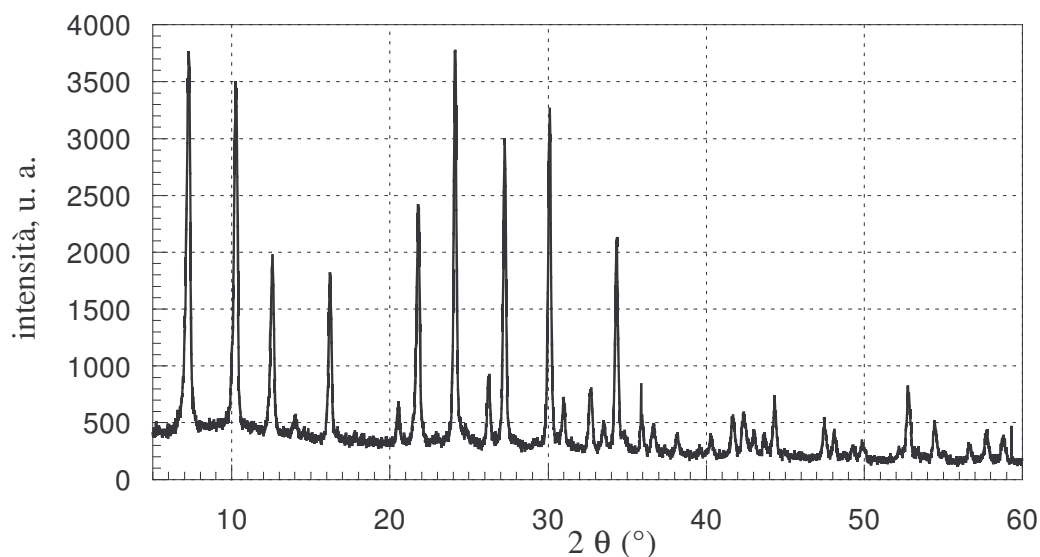
### **MATERIALI E METODI**

#### **4.1 Materiali utilizzati**

La zeolite sintetica impiegata è una zeolite A nella sua originaria forma sodica, appartenente al tipo strutturale [LTA] (figura 2.7) e commercializzata dalla Carlo Erba con la denominazione “4A”. La scelta di tale zeolite è stata dettata dalla sua buona selettività per cationi multivalenti (Gal et al., 1971), oltre che per il suo basso costo e per la sua ampia disponibilità sul mercato. La 4A è stata la prima zeolite ad essere prodotta industrialmente da parte della Linde Division della Union Carbide.

In fig. 4.1 è riportato il diffrattogramma della zeolite 4A della Carlo Erba.

La capacità di scambio cationico di tale zeolite, calcolata sulla base della sua forma idealizzata ( $\text{NaAlSiO}_4 \cdot 2,25 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), risulta essere 5,48 meq/g. Il campione utilizzato presenta una granulometria compresa tra 0,5 e 5  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.1.** Diffrattogramma della zeolite 4A.

Gli altri due materiali utilizzati sono due tufi zeolitizzati, in particolare:

- a) un campione di tufo a contenuto prevalente di phillipsite, proveniente dalle cave di Marano (Napoli) e appartenente alla estesa formazione del cosiddetto *tufo giallo napoletano* (de' Gennaro e Langella, 1996), indicato nel presente lavoro col termine PHT. Esso è stato fornito dalla società IZ Italiana Zeoliti di Pigneto di Frignano (Modena), che commercializza il materiale con il nome di Phil-75;
- b) un campione di tufo a contenuto prevalente di clinoptilolite, proveniente da Eskisehir (Anatolia Centrale, Turchia) e ancora fornito dalla società IZ, indicato col termine CLT.

I due termini zeolitici principali costituenti i tufi appartengono ai tipi strutturali [PHI] (figura 2.4) e [HEU] (figura 2.5) rispettivamente (Baerlocher et al., 2001). La composizione chimica dei due campioni è riportata in tabella 4.1.

**Tabella 4.1.** Composizione chimica su base anidra (%) dei campioni di tufo utilizzati.

Tufo	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
PHT	58,82	19,10	4,60	0,53	3,10	1,11	3,44	9,39
CLT	76,29	12,78	1,45	0,15	2,88	1,19	0,79	4,46

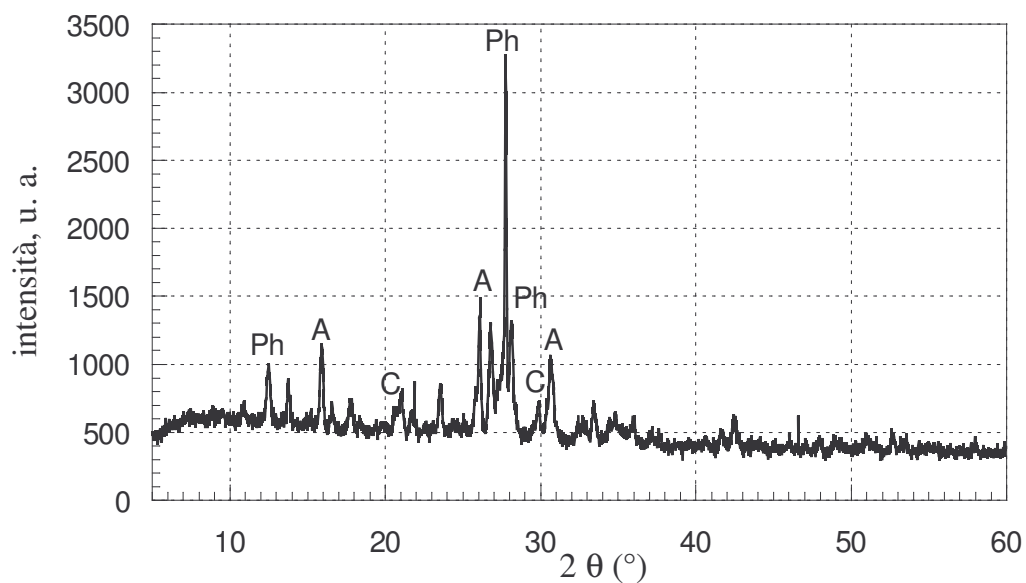
Dall'esame della tabella 4.1 si evince che l'ossido ferrico Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, caratterizzato da una colorazione marrone-rossiccia, è l'unico agente cromoforo presente nei campioni di tufo. In effetti, poiché nell'Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> il ferro si può trovare sia in forma bivalente, Fe(II), che trivalente, Fe(III), il colore di ciascun tufo dipende dai differenti contenuti delle due forme di ferro e risulta essere giallo-bruno per il campione PHT e verde chiaro per il campione CLT.

La composizione mineralogica del campione PHT, determinata attraverso analisi quantitative ai raggi X con la procedura RIR (Reference intensity Ratio) (Chipera et al., 1995), risulta essere la seguente: phillipsite 46%, cabasite 5%, analcime 9%, e smectite 10%, quali fasi scambiatrici; il rimanente 30% include feldspati, mica, pirosseno, biotite e fasi amorfe, queste ultime riconducibili al processo di trasformazione del vetro in zeolite.

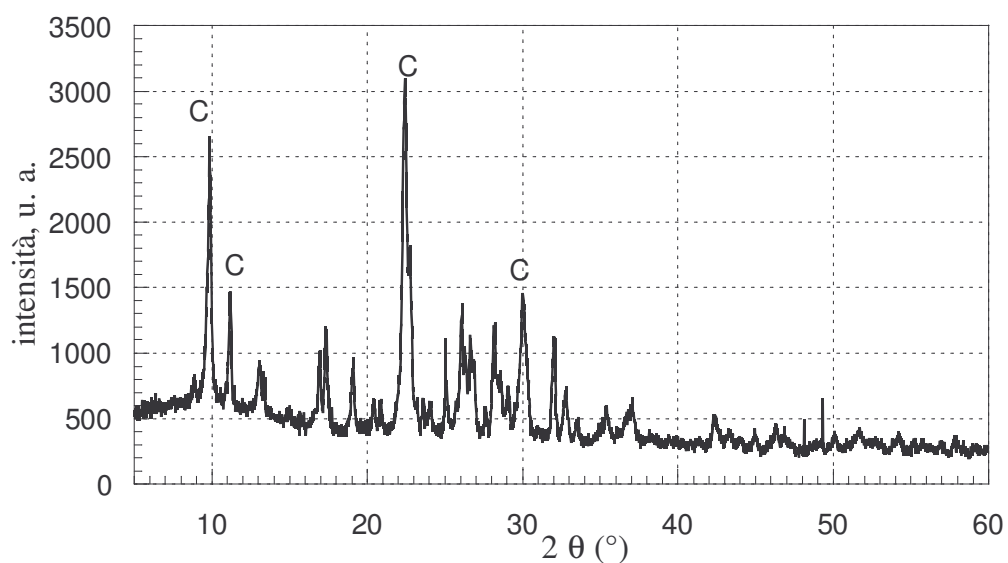
La composizione mineralogica del campione CLT, valutata utilizzando la procedura Rietveld (Larson e Von Dreele, 2000), risulta essere la seguente: clinoptilolite 79%; il rimanente 21% include quarzo, biotite e fasi amorfe.



Nelle figure 4.2 e 4.3 sono riportati i diffrattogrammi dei campioni PHT e CLT rispettivamente, in cui vengono indicati i picchi principali delle sole fasi zeolitiche.



**Figura 4.2.** Diffrattogramma del campione PHT (Ph = phillipsite; C = Cabasite; A = Analcime).



**Figura 4.3.** Diffrattogramma del campione CLT (C = Clinoptilolite).

Entrambi i campioni di tufo sono stati macinati sino ad una finezza  $< 88 \mu\text{m}$ .

La capacità di scambio cationico dei tufi, determinata attraverso la procedura dello “scambio incrociato”, è risultata essere 2,03 meq/g per il PHT (Colella et al., 1982 e 1983) e 1,97 meq/g per il CLT (de' Gennaro et al., 2005). Tale procedura prevede l'eluizione su crogioli filtranti, sotto costante agitazione, di due campioni del materiale in esame con volumi prefissati di soluzioni concentrate di NaCl e KCl, sino a quando negli eluati raccolti le concentrazioni degli ioni  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , e  $\text{Mg}^{2+}$ , nel primo caso, e degli ioni  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , e  $\text{Mg}^{2+}$ , nel secondo caso, risultano trascurabili. L'analisi delle soluzioni percolate permette di risalire, in ciascun caso, ai milliequivalenti di cationi scambiati per grammo di materiale. Dalla media di questi due valori si ricava il valore della capacità di scambio.

#### 4.2 Preparazione e cottura dei campioni per la produzione di manufatti ceramici

Una prima tipologia di campioni è stata preparata caricando la zeolite A con  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cr}^{3+}$ , a tre differenti contenuti. In particolare, 50 g di zeolite sono stati tenuti in contatto, sotto continua agitazione per 24 ore, con 1 l di soluzione di concentrazione pari a 0,1, 0,2 o 0,3 N. Le soluzioni di cobalto e cromo sono state preparate disciogliendo in acqua bidistillata i nitrati corrispondenti: il  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , fornito dalla Baker, e il  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , fornito dalla Carlo Erba.

Il contenuto di  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cr}^{3+}$  scambiato dalla zeolite è stato determinato misurando la concentrazione residua del catione in esame in soluzione mediante spettrofotometro ad assorbimento atomico Analyst 100 della Perkin Elmer (AAS). Il pH delle soluzioni è stato costantemente monitorato ( $\text{pH} \leq 6$ ) utilizzando un piaccametro della Radiometer Copenhagen, onde controllare che l'ambiente, tendendo verso l'alcalino, potesse favorire la formazione di precipitati.

Si sono in questo modo ottenuti tre campioni contenenti  $\text{Co}^{2+}$ , indicati nel presente lavoro di tesi col termine Co-A, in percentuali ponderali di 2,0, 4,1, 7,3%, e tre campioni contenenti  $\text{Cr}^{3+}$ , indicati col termine Cr-A, in percentuali ponderali di 0,7, 1,4, 2,6%.

Una seconda tipologia di campioni è stata preparata scambiando completamente la zeolite A con stronzio. A tale scopo, si è seguita la seguente procedura: 1 grammo di zeolite è stato messo in contatto, sotto continua agitazione per 24 ore, con 0,5 l di soluzione 0,1 M di  $\text{Sr}^{2+}$ , preparata disciogliendo in acqua bidistillata  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , fornito dalla Baker. Il solido è stato poi separato dalla fase liquida tramite sedimentazione e messo in contatto con nuova soluzione. Il processo è stato ripetuto fino a che la concentrazione di sodio nella soluzione di contatto, misurata attraverso spettrofotometria ad assorbimento atomico, risultasse trascurabile, il che è avvenuto dopo cinque cicli di scambio.

Le polveri così ottenute, indicate col termine Sr-A, hanno presentato una percentuale in peso di stronzio pari al 24%, corrispondente ad uno scambio spinto fino al 98%, quindi pressoché completo. Inoltre, la quantità residua di Na è risultata essere pari a 0,1 meq/g.

Al termine di ciascuna delle operazioni di scambio su esposte, i campioni di zeolite sono stati accuratamente lavati con acqua bidistillata ed essiccati a 60°C.

In seguito, polveri di zeolite A non scambiata e di campioni Co-A, Cr-A, Sr-A, PHT e CLT sono state formate, a secco, con una pressione di formatura pari a 120 MPa, in appositi stampi cilindrici di acciaio ( $\varnothing=10$  mm;  $h=3$  mm), utilizzando una pressa Carver Lab.

I provini così ottenuti sono stati sottoposti a trattamenti termici a temperature variabili tra 900 e 1150°C, per un'ora, con una velocità di riscaldamento pari a 10°C/min. Al fine di seguire in maniera completa l'evoluzione termica delle fasi zeolitiche, le stesse polveri di cui sopra sono state trattate termicamente nell'intervallo di temperature 200-900°C.

### 4.3 Realizzazione di smalti colorati per supporti ceramici

In questa parte della ricerca è stato condotto uno studio atto a valutare la possibilità di utilizzo, come pigmenti nella composizione di smalti per supporti ceramici, di polveri di zeolite sintetica A caricate, seguendo la procedura indicata nel paragrafo 4.2, con percentuali ponderali più alte di  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cr}^{3+}$  (Co-A 7,3%, Cr-A 2,6%) e successivamente trattate termicamente a 1100°C per un'ora.

A tale scopo si sono impiegate due fritte di differente composizione, fornite dalla Società Colorobbia S.p.A. (Sovigliana Vinci, Firenze): una fritta “trasparente” e una fritta “bianca”, quest'ultima contenente  $\text{ZrSiO}_4$  come agente opacizzante.

La realizzazione e l'applicazione dello smalto, per ciascuna delle due polveri di zeolite pre-scambiata (Co-A e Cr-A) e trattata a 1100°C, sono state effettuate attraverso la procedura seguente:

- 1) macinazione ad umido (umidità: 50%) della miscela “fritta (bianca o trasparente) + Co-A o Cr-A”, contenente il 5% di pigmento, in una giaretta con sfere di ALUBIT (allumina sinterizzata ad alta temperatura), sino ad una finezza  $< 45 \mu\text{m}$ ;
- 2) applicazione, per stenditura, della sospensione acquosa ottenuta sulla superficie di supporti ceramici di origine argillosa che hanno già subito un primo processo di cottura (biscotti);
- 3) cottura dei manufatti alle temperature qui di seguito indicate:
  - A. “fritta trasparente + Co-A o Cr-A”, a 1020°C;
  - B. “fritta bianca + Co-A o Cr-A”, a 1020°C;
  - C. “fritta bianca + Co-A o Cr-A”, a 1200°C.

La cottura dei pezzi è avvenuta in forno monostrato a tunnel, che prevede la movimentazione del prodotto su rulli, utilizzando un ciclo termico di 45 minuti.

#### 4.4 Prove cinetiche per la rimozione di cromo

Il processo di abbattimento del cromo da acque reflue industriali, mediante scambio ionico, prevede l'utilizzo di opportune vasche dotate di agitatore, in cui effettuare la miscelazione, e vasche a fondo conico per la successiva sedimentazione.

In fase di progetto, per contenere i costi di esercizio e quelli di investimento, è indispensabile un'ottimizzazione dei tempi e delle quantità di scambiatore impiegato.

Tale ottimizzazione è stata ottenuta mediante uno studio cinetico dello scambio cationico. Le prove cinetiche sono state effettuate ponendo in contatto, sotto continua agitazione, quantità variabili di tufo PHT con 1 litro di soluzione simulante reflui reali provenienti da bagni di elettrodeposizione esausti.

La Tabella 4.2 riporta la composizione cationica di tali reflui modello, desunta da analisi di reflui reali in un precedente lavoro di tesi (Iucolano, Tesi di laurea 1997/98). Nella preparazione dei reflui modello è stata usata acqua bidistillata, nitrati di cromo e magnesio della Baker, nitrati di calcio, sodio e potassio della Carlo Erba.

**Tabella 4.2.** Composizione cationica del refluo simulato.

Catione	Concentrazione (mg·l <sup>-1</sup> )
Cr <sup>3+</sup>	45
Na <sup>+</sup>	20,3
K <sup>+</sup>	9,2
Ca <sup>2+</sup>	150
Mg <sup>2+</sup>	21

Durante le prove cinetiche il pH è stato monitorato e mantenuto a valori inferiori a 6, onde evitare che un ambiente tendente all'alcalino potesse favorire la precipitazione di idrossido di cromo, Cr(OH)<sub>3</sub>.

Perseguendo lo scopo di portare in tempi brevi, dell'ordine di 25-30 minuti, la concentrazione del cromo al di sotto del limite di legge ( $2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ), al refluo modello sono state aggiunte differenti quantità di tufo secondo il seguente schema:

- a) 1 l di refluo modello con 5 grammi di tufo (prova indicata con la sigla 5PHT/RM);
- b) 1 l di refluo modello con 17 grammi di tufo (prova indicata con la sigla 17PHT/RM);
- c) 1 l di refluo modello con 20 grammi di tufo (prova indicata con la sigla 20PHT/RM);
- d) 1 l di refluo modello con 25 grammi di tufo (prova indicata con la sigla 25PHT/RM).

In ciascuna prova cinetica sono stati prelevati campioni di soluzione a tempi prefissati, nei quali, dopo filtrazione, è stata valutata la concentrazione residua del cromo, mediante spettrofotometria ad assorbimento atomico. Riportando su di un diagramma tali concentrazioni in funzione del tempo, si è ottenuta una curva dalla quale è stato possibile ricavare informazioni sulla cinetica di scambio.

#### 4.5 Prove cinetiche per la rimozione di cesio e stronzio

Questa parte della ricerca è stata dedicata a uno studio cinetico atto a valutare l'efficacia di impiego di miscele di zeolite A e tufo PHT nella rimozione di cesio e stronzio da acque di scarico simulate di centrali nucleari.

A tale scopo, quantità opportune di zeolite A e/o tufo sono state messe in contatto, sotto agitazione, con soluzioni contenenti cesio e stronzio, ciascuno in concentrazione di 50 ppm. Tali soluzioni sono state preparate disciogliendo in acqua bidistillata CsCl, fornito dalla Aldrich, e  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , fornito dalla Baker.

In una prima fase, sono state condotte prove cinetiche utilizzando un solo scambiatore, allo scopo di valutare la selettività del tufo e della zeolite A nei confronti di ciascun catione, in termini di velocità di scambio.

Tali prove sono state effettuate mantenendo il rapporto S/L costantemente pari a 2 e secondo il seguente schema:

- a) 1 l di soluzione con 2 grammi di zeolite A (prova indicata con la sigla 2A/Cs-Sr);
- b) 1 l di soluzione con 2 grammi di tufo (prova indicata con la sigla 2PHT/Cs-Sr).

Alla luce dei risultati ottenuti da queste due prove, si è proceduto ad analizzare il comportamento cinetico dello scambio di miscele contenenti entrambi i termini zeolitici. In primo luogo, si è utilizzato un rapporto al 50% in peso dei due materiali, in particolare:

- c) 1 l di soluzione con 2 grammi di miscela zeolitica costituita da 1 grammo di zeolite A e 1 grammo di tufo (prova indicata con la sigla 1A-1PHT/Cs-Sr).

Dal momento che i due termini zeolitici utilizzati sono caratterizzati da capacità di scambio molto diverse, nella seconda fase dello studio cinetico sono state effettuate prove a rapporto costante milliequivalenti di cationi scambiabili/litro (fissato in 11,1



meq/l), al fine di equiparare le prestazioni di scambio dei due campioni, secondo il seguente schema:

- a) 1 l di soluzione con 2 grammi di zeolite A (prova indicata con la sigla 2A/Cs-Sr);
- b) 1 l di soluzione con 5,6 grammi di tufo (prova indicata con la sigla 5,6PHT/Cs-Sr);
- c) 1 l di soluzione con 1 grammo di zeolite 4A e 2,8 grammi di tufo (prova indicata con la sigla 1A-2,8PHT/Cs-Sr): in questo modo ciascuno dei due materiali ha contribuito per il 50% al numero di milliequivalenti scambiabili.

Per tutta la durata delle prove il pH è stato monitorato e controllato per evitare la precipitazione di idrossidi a causa del possibile spostamento della soluzione verso pH meno acidi o alcalini.

In ciascuna prova cinetica sono stati prelevati campioni di soluzione a tempi prefissati, nei quali, dopo filtrazione, è stata valutata la concentrazione residua dei cationi in esame mediante spettrofotometria ad assorbimento atomico. Riportando su di un diagramma tali concentrazioni in funzione del tempo, si è ottenuta una curva dalla quale è stato possibile ricavare informazioni sulla cinetica di scambio.

#### 4.6 Ceramizzazione dei fanghi caricati di inquinanti cationici

Sulla base dei risultati forniti dalle prove cinetiche per la rimozione del cromo, è stato preparato un fango modello, da

utilizzare per il successivo trattamento di inertizzazione per ceramizzazione.

A tale scopo, una quantità di tufo di 100 g è stata tenuta per 24 ore a contatto, sotto continua agitazione, con una soluzione inquinante contenente 0,178 grammi di  $\text{Cr}^{3+}$ , immessi in soluzione come nitrato di cromo. In seguito si è effettuata una filtrazione e il fango ottenuto, dopo un lavaggio con acqua bidistillata, è stato essiccato in stufa a 60°C.

Il contenuto ponderale di cromo per grammo di tufo è stato valutato pari a 1,67 mg attraverso analisi chimica, misurando la concentrazione di cromo presente nella soluzione derivante dalla dissoluzione del tufo tramite miscela acida fluoridrico-perclorica.

Il fango zeolitico ottenuto, essiccato e ridotto in polvere, è stato poi trattato termicamente per un'ora a differenti temperature, da 200 a 1100°C, per monitorare l'evoluzione termica delle fasi costituenti il campione in esame.

Si sono realizzati, inoltre, dei provini formando, a secco, con una pressione di formatura pari a 120 MPa, le polveri scambiate in appositi stampi cilindrici di acciaio ( $\varnothing=10$  mm;  $h=3$  mm), utilizzando una pressa Carver Lab. Tali provini sono stati poi sottoposti a trattamenti termici a temperature variabili tra 800 e 1100°C, per un'ora, con una velocità di riscaldamento pari a 10°C/min.

Per quanto concerne il trattamento dei reflui contaminati da cesio e stronzio, si è utilizzato per la ceramizzazione il fango proveniente dalla prova cinetica 1A-2,8PHT/Cs-Sr, eseguita tenendo in contatto 1 l di soluzione, contenente cesio e stronzio ciascuno in

concentrazione di 50 ppm, con 1 grammo di zeolite 4A e 2,8 grammi di tufo PHT. Il fango zeolitico ottenuto, essiccato e ridotto in polvere, è stato poi trattato termicamente per un'ora alla temperatura di 1000°C.

#### 4.7 Caratterizzazione chimico-fisica dei prodotti

La natura delle fasi nei prodotti ottenuti dal trattamento termico dei campioni, è stata rilevata mediante indagine diffrattometrica con i raggi X (Philips PW 1730, rad.  $\text{CuK}\alpha_1$ ).

La microstruttura dei provini sinterizzati è stata analizzata attraverso microscopia a scansione elettronica (SEM, Oxford-Cambridge S440).

Analisi termogravimetriche (TG) sono state effettuate sui campioni di materiale zeolitico, originari e pre-scambiati (Netzsch, model 409ST Luxx). Di norma si è operato su campioni, ridotti in polvere, del peso di 25 mg con velocità di riscaldamento (da 20 a 1200°C) di 10°C/min. Come standard di riferimento è stata impiegata  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La caratterizzazione fisica dei manufatti ceramici ottenuti ha previsto la valutazione del ritiro lineare, misurato in base alla diminuzione del diametro dopo il trattamento termico ( $\Delta D/D_0$ ).

Inoltre, sono state misurate proprietà fisiche correlate alla porosità, quali la porosità aperta e la densità apparente, utilizzando un porosimetro a intrusione di mercurio (Micromeritics Autopore 9400).

Le proprietà meccaniche sono state infine valutate in termini di resistenza a compressione mediante un'apparecchiatura universale (Instron 4204), impostando una velocità di deformazione pari a  $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

#### 4.8 Test di rilascio

Prove di verifica dell'efficacia dell'intrappolamento dei cationi inquinanti nei fanghi ottenuti, prima e dopo i trattamenti termici, sono state effettuate per semplice controcambio con  $\text{Na}^+$ .

In questo tipo di prove, 100 mg di materiale sono stati messi in contatto con 50 ml di una soluzione 1 M di NaCl, sotto continua agitazione per tre giorni. Al termine, è stata misurata la quantità di cationi inquinanti rilasciati in soluzione tramite spettrofotometria ad assorbimento atomico. Riportando in un diagramma le concentrazioni rilevate, in funzione delle temperature di trattamento, si ottiene una curva da cui è possibile ricavare informazioni sul grado di reversibilità dello scambio.

L'efficacia del trattamento termico come procedura di immobilizzazione degli inquinanti cationici è stata verificata anche tramite un metodo previsto dalla normativa europea: l'*Availability Test* (Van der Sloot e Kosson, 1995).

L'*Availability Test* consente di valutare la massima quantità di inquinanti che può essere rilasciata. La procedura prevede che diverse quantità di campione, macinato fino ad avere dimensioni inferiori ai 4 mm, siano messe a contatto con acqua distillata sotto

continua agitazione, in modo da rispettare, di volta in volta, il rapporto liquido/solido di  $50 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ . Nelle prime 3 ore il pH è continuamente controllato per aggiunta di  $\text{HNO}_3$  1 M e mantenuto ad un valore costantemente pari a 7. Al termine, la fase solida, separata tramite filtrazione, viene messa nuovamente in contatto con acqua distillata, mantenendo ancora una volta il rapporto liquido/solido al valore di  $50 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ . Il pH, questa volta, è mantenuto al valore di 4 per altre 3 ore. Successivamente viene separata la fase solida, e la fase liquida viene aggiunta a quella recuperata precedentemente. La soluzione risultante viene sottoposta ad analisi tramite spettrofotometria ad assorbimento atomico.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Baerlocher Ch., Meier W.M. and Olson D. H., Atlas of Zeolite Framework Types, Elsevier, Amsterdam, 2001, p. 96.
- Gal I. J., Jankovic O., Malcic S., Radovanov P., Todorovic M., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 67, 999 (1971).
- Chipera S. J., Bish D. L., Powder Diffr., 10 (1995) 47.
- Colella C., de' Gennaro M., Franco E., Aiello R., (1982-1983) *Estimation of zeolite content in Neapolitan yellow tuff. I. Phillipsite in nearly monozeolitic deposits*: Rend. Soc. Ital. Min. Petr. 38 (3), 1423-1427.
- de' Gennaro B., Colella A., Cappelletti I., Pansini M., de' Gennaro M., Colella C., *Effectiveness of clinoptilolite in removing toxic cations from water: a comparative study*. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 158, 2005.
- de' Gennaro M. and Langella A., Mineral. Deposita, 31(6) (1996) 452.
- Iucolano F., (1998) *Rimozione di  $Cr^{+3}$  dalle acque di scarico per scambio ionico con zeoliti e solidificazione dei fanghi prodotti in matrice cementizia*, Tesi di Laurea.
- Larson A. C. and Von Dreele R. B., General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory, Report LAUR 86-748 (2000).
- Van der Sloot, H. A., Kosson D. S., *ECN-Report-94-029* (Netherlands Energy Res. Foundation, Pettern, The Netherlands, 1995).

## **CAPITOLO 5**

### **RISULTATI E DISCUSSIONE: SINTESI DI MATERIALI CERAMICI**

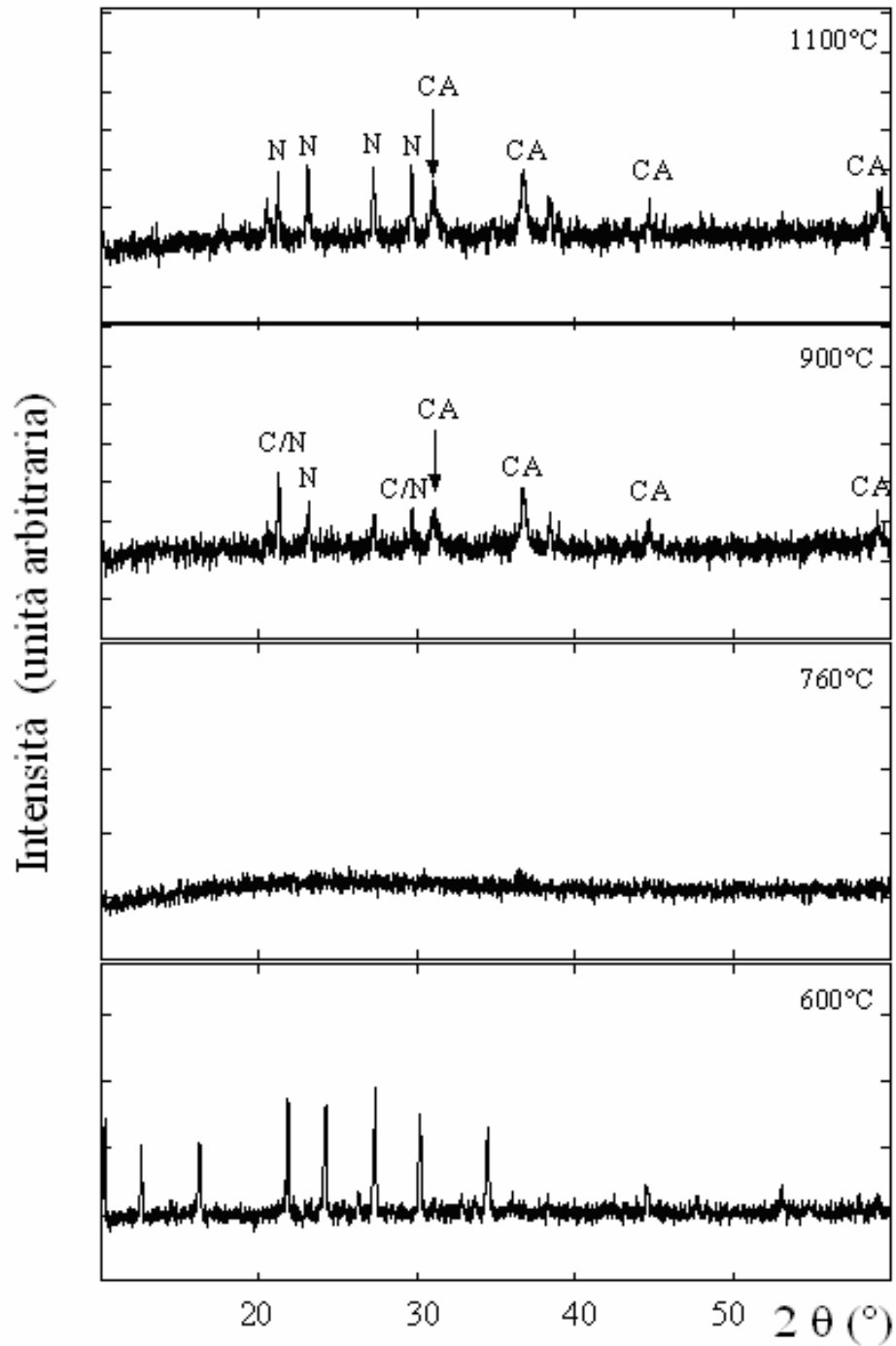
#### **5.1 Materiali ceramici colorati**

La cottura dei provini, realizzati a partire dalla zeolite A scambiata con  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cr}^{3+}$  (campioni Co-A e Cr-A) e dai tufi phillipsitico e cabasitico (campioni PHT e CLT), ha permesso di sintetizzare materiali ceramici colorati, il cui grado di consolidamento è risultato funzione sia della natura del materiale di partenza che della temperatura di trattamento. Di conseguenza, sono state osservate differenze nelle proprietà chimiche, fisiche e meccaniche dei manufatti ottenuti.

Vengono inoltre riportati i risultati, sebbene limitati ad un'indagine di carattere puramente qualitativo, relativi all'impiego di polveri di zeolite A, pre-scambiata con  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cr}^{3+}$ , come pigmenti nella composizione di smalti per supporti ceramici.

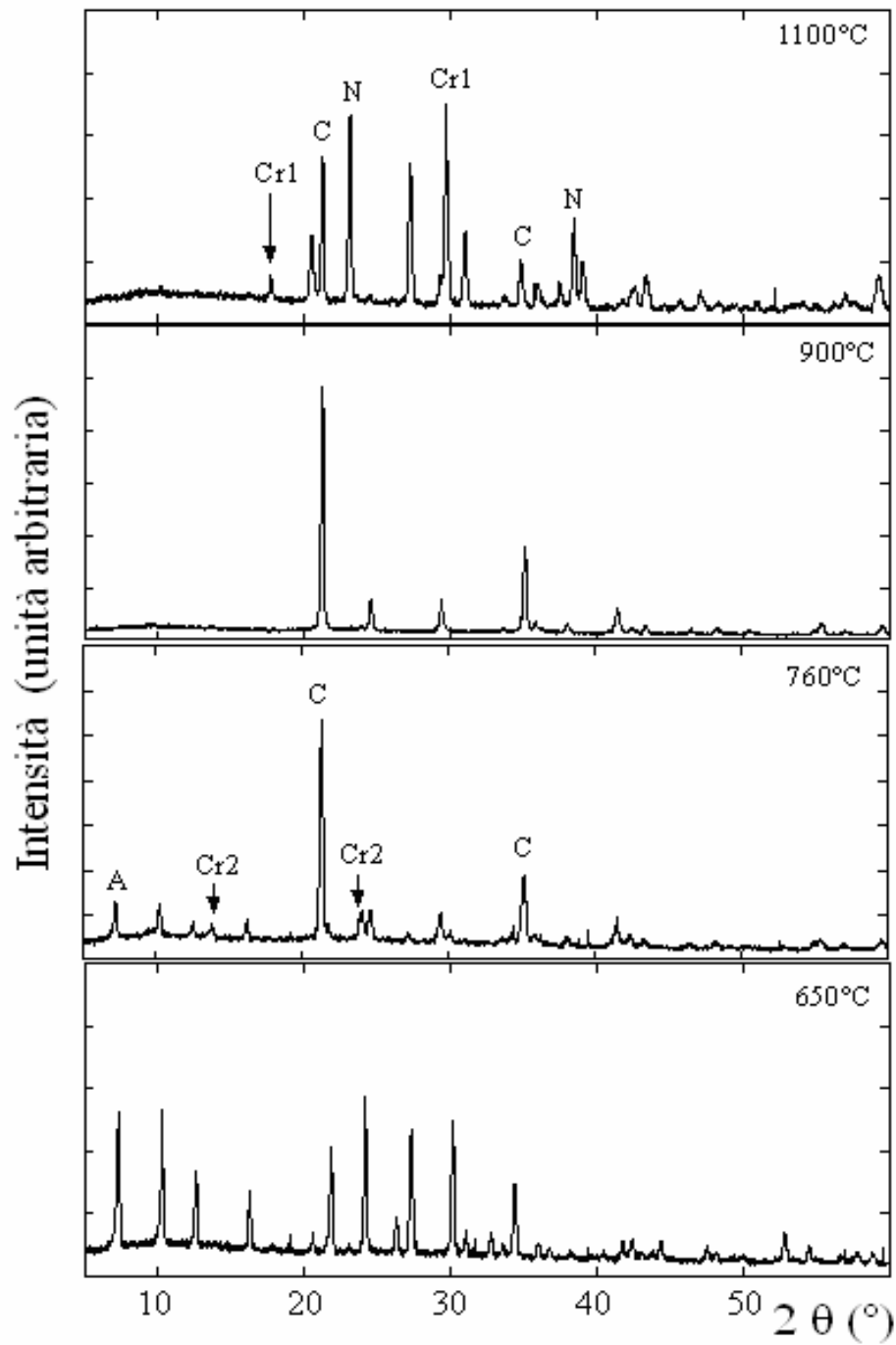
##### **5.1.1 Caratterizzazione diffrattometrica con i raggi X**

Le figure 5.1 e 5.2 riportano i risultati delle analisi di diffrazione ai raggi X eseguite, rispettivamente, sui campioni Co-A e Cr-A, contenenti il più alto contenuto di metallo (7,3% Co, 2,6% Cr) e trattati termicamente a differenti temperature.



**Figura 5.1.** Spettri di diffrazione ai raggi X della zeolite A caricata con cobalto (campione Co-A, contenente 7,3% Co) trattata a differenti temperature per un'ora. Spettro in basso: zeolite A immodificata; C = carnegieite; N = Nefelina; CA = alluminato di cobalto.

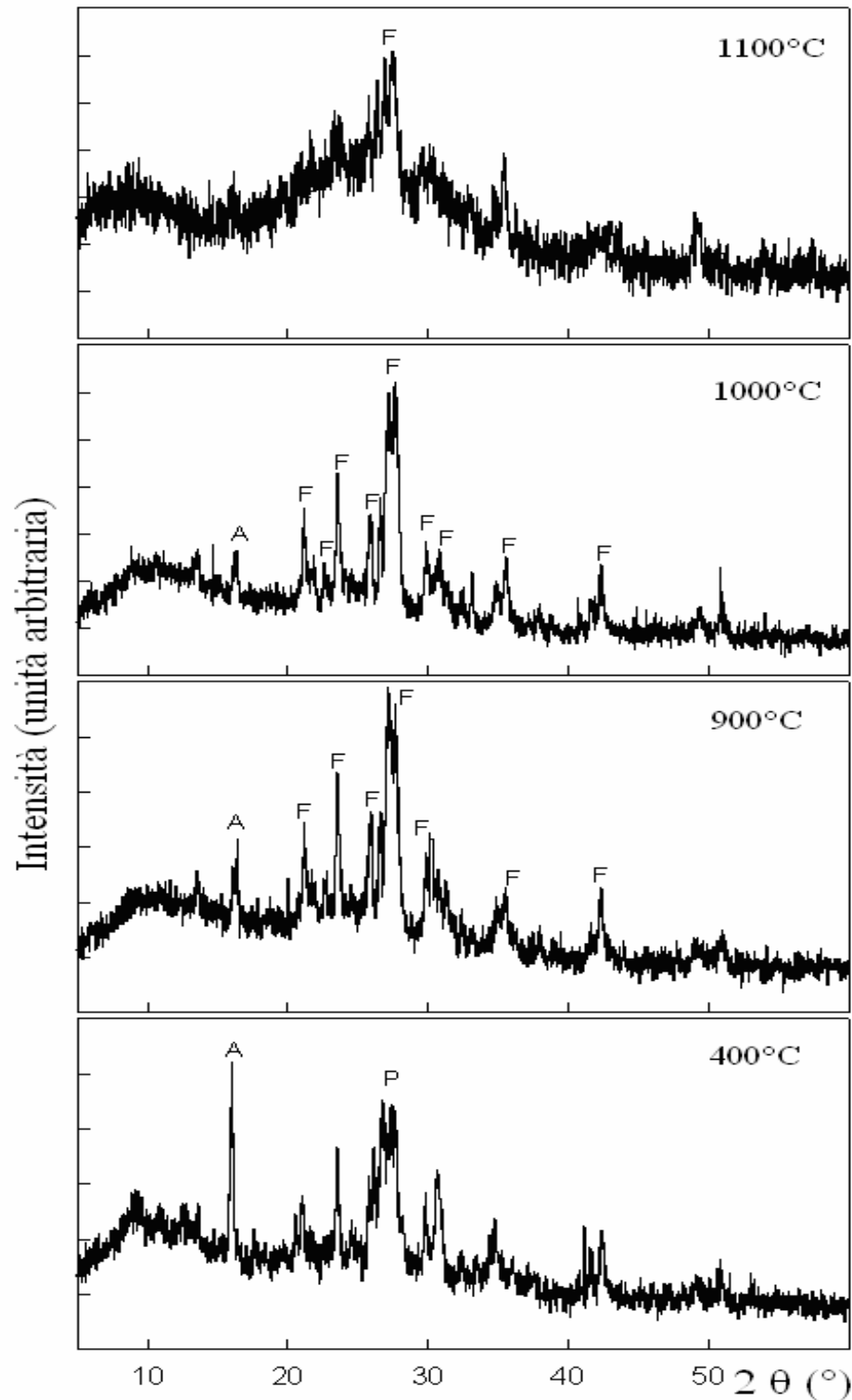




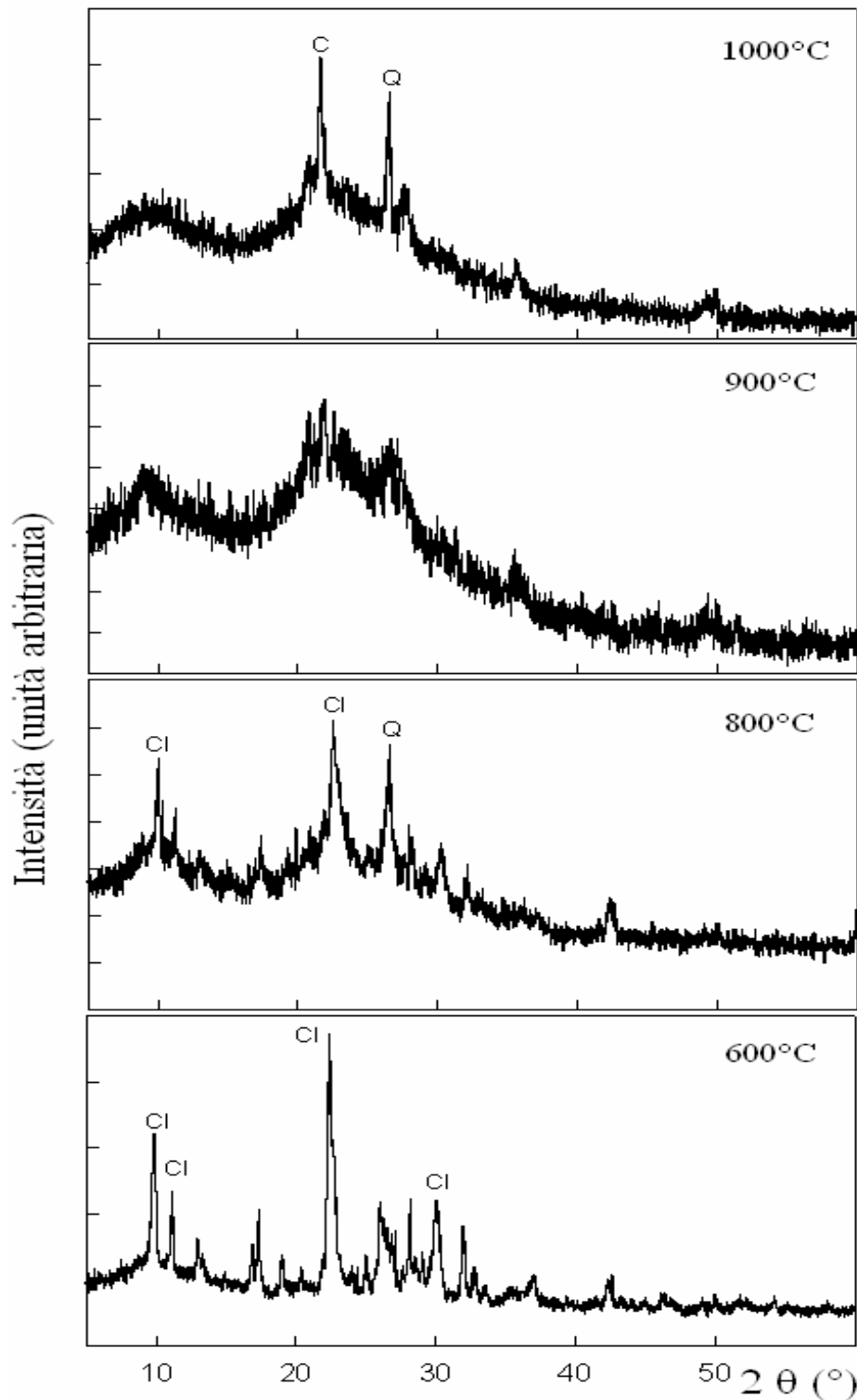
**Figura 5.2.** Spettri di diffrazione ai raggi X della zeolite A caricata con cromo (campione Cr-A, contenente 2,6% Cr) trattata a differenti temperature per un'ora. Spettro in basso: zeolite A immodificata; C = carnegieite; N = Nefelina; Cr1 = silicato di cromo basico; Cr2 = allumino-silicato di cromo.

Quando la zeolite A viene trattata termicamente, a causa della buona stabilità termica, la sua struttura permane sino a circa 850°C, temperatura alla quale inizia a verificarsi il collasso termico con la contemporanea ricristallizzazione in una miscela di nefelina e carnegieite (allumino-silicati appartenenti alla famiglia dei feldspatoidi) (Colella, 1998). Bisogna osservare, tuttavia, che la stabilità termica di una zeolite dipende fortemente anche dalla sua composizione cationica. Infatti, nel corso del trattamento termico, nel tentativo di compensare la perdita di alcuni atomi di ossigeno delle molecole d'acqua con quelli reticolari, i cationi extra-reticolari si spostano verso nuove posizioni di equilibrio, provocando una distorsione della struttura, che può evolvere verso la “rottura” del framework zeolitico e l'eventuale ricristallizzazione. Concordemente, la zeolite A caricata con cobalto (figura 5.1) o con cromo (figura 5.2) ha mostrato una ridotta stabilità termica subendo la rottura della struttura a temperature  $\geq 700^\circ\text{C}$ , con conseguente ricristallizzazione in nefelina e carnegieite (determinate dalla presenza del sodio della zeolite A di partenza) e, rispettivamente, in un alluminato di cobalto ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) (X-Ray Powder Diffraction File, 1967) e in un allumino-silicato di cromo ( $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{CrO}_4$ ) (X-Ray Powder Diffraction File, 1971) o silicato di cromo basico ( $\text{NaAl}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) (X-Ray Powder Diffraction File, 1975).

Le figure 5.3 e 5.4 riportano i diffrattogrammi eseguiti, rispettivamente, sui campioni di tufo PHT e CLT, trattati termicamente a differenti temperature. Si noti che vengono indicati esclusivamente i picchi principali relativi alle fasi zeolitiche o ai prodotti in cui esse vengono trasformate per riscaldamento.



**Figura 5.3.** Spettri di diffrazione ai raggi X mostrandone l'evoluzione termica del tufo phillipsitico (campione PHT), trattato a differenti temperature per un'ora. A = analcime; F = feldspati; P = phillipsite.



**Figura 5.4.** Spettri di diffrazione ai raggi X mostrandoti l'evoluzione termica del tufo clinoptilolitico (campione CLT), trattato a differenti temperature per un'ora. C = cristobalite; Cl = clinoptilolite; Q = quarzo.













Nel campione PHT (figura 5.3), il collasso della struttura phillipsitica si conclude a circa 600°C. La cristallizzazione di feldspati alcalini viene rilevata attorno a 900°C, temperatura alla quale risultano presenti anche quantità residue di analcime e fasi amorfe. A 1100°C, il campione risulta prevalentemente amorfo.

Gli spettri di diffrazione ai raggi X del campione CLT (figura 5.4) mettono in rilievo che, a causa della elevata stabilità termica, la fase zeolitica collassa definitivamente solo a circa 800°C. Il materiale appare sostanzialmente amorfo a 900°C. A partire da 1000°C, si osserva, infine, una cristallizzazione, per quanto limitata, di fasi silicee di alta temperatura, quali la cristobalite.

Quanto rilevato dalle storie termiche dei due tufi risulta in accordo con i dati riportati in letteratura: la phillipsite, infatti, risulta stabile fino a 250°C e il collasso strutturale, da cui poi si ha la formazione dei feldspati, inizia a 360°C, mentre le strutture dell'erionite, della cabasite e della clinoptilolite permangono fin oltre i 600°C (Nagy et al., 1998).

### 5.1.2 Valutazione del colore

Per quanto riguarda i manufatti ottenuti a partire dalla zeolite A pre-scambiata, il colore è risultato funzione sia della natura che del quantitativo del catione inizialmente introdotto nella zeolite, come si può evincere dalla figura 5.5, che mostra le colorazioni ottenute, all'aumentare del contenuto iniziale di catione ( $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cr}^{3+}$ ), in seguito al trattamento termico a 1000°C.

Co-A	T (°C)	cobalt content ➔		
	25			
	1000			
Cr-A	T (°C)	chromium content ➔		
	25			
	1000			


**Figura 5.5.** Variazioni di colore rilevate nei manufatti ceramici ottenuti in seguito al trattamento termico a 1000°C, in funzione del contenuto di catione ( $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cr}^{3+}$ ) inizialmente introdotto.

I campioni caricati con cobalto, che risultano rosa-chiaro a temperatura ambiente (il rosa è infatti il colore dello ione  $\text{Co}^{2+}$  idrato), assumono una colorazione blu in seguito al trattamento termico a 1000°C.

I campioni caricati con cromo, che sono caratterizzati da un verde chiaro in assenza di trattamento termico, assumono a 1000°C una colorazione verde più intensa.

In entrambi i casi, il colore finale è risultato tanto più intenso in dipendenza della quantità di catione inizialmente introdotto nella zeolite.

La figura 5.6 riporta, inoltre, le colorazioni ottenute nei campioni esaminati, in funzione della temperatura di trattamento.

T (°C)	Co-A	Cr-A	PHT	CPL
25				
900				
1000				
1100				

**Figura 5.6.** Variazioni di colore rilevate nei manufatti ceramici ottenuti, in funzione della temperatura di trattamento. Co-A (7,3% Co); Cr-A (2,6% Cr).

Nei campioni caricati con cobalto si sono rilevate, all’aumentare della temperatura, variazioni di colore tendenti verso il blu-scuro, dovute alla rimozione dell’acqua zeolitica e al prevalere del  $\text{Co}^{2+}$  anidro. In particolare, si è ottenuto un intenso “blu cobalto” a 1100°C.

Il colore dei campioni caricati con cromo tende, all’aumentare della temperatura, verso un verde sempre più intenso.

Il colore dei manufatti ottenuti a partire dai tufi zeolitizzati, invece, si è orientato, all’aumentare della temperatura, verso un marrone scuro, che è risultato più marcato nel caso del campione PHT

a causa del contenuto maggiore di ossido di ferro inizialmente presente nel materiale di partenza. Inoltre, è stato possibile ottenere, a seconda della temperatura raggiunta, differenti tonalità di marrone.

### 5.1.3 Caratterizzazione fisico-meccanica

La tabella 5.1 riassume, in funzione della temperatura di trattamento, le proprietà fisiche e meccaniche dei manufatti ceramici ottenuti. Si osservi che i dati relativi ai campioni Co-A e Cr-A si riferiscono a quelli contenenti le più alte concentrazioni di metallo. Vengono riportati, per confronto, anche i dati relativi ai manufatti ottenuti a partire dalla zeolite A in forma sodica.

**Tabella 5.1.** Proprietà fisiche e meccaniche dei manufatti trattati termicamente.

<i>Camp.</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Densità apparente (g·cm<sup>-3</sup>)</i>	<i>Porosità (%)</i>	<i>Perdita in peso (%)</i>	<i>Ritiro lineare (%)</i>	<i>Resist. mecc. (MPa)</i>
A	900	1,42	34,55	20,9	14,5	66
	1000	1,36	33,23	20,9	14,7	78
	1100	1,49	31,92	20,9	15,6	81
Co-A (7,3 %)	900	1,73	25,15	24,2	19,9	92
	1000	1,84	24,30	24,3	21,2	95
	1100	1,90	17,44	24,3	23,3	60
Cr-A (2,6%)	900	1,44	32,03	22,3	13,8	61
	1000	1,46	32,52	22,4	14,3	80
	1100	1,52	31,86	22,4	14,8	23
PHT	900	1,42	34,54	8,7	2,4	28
	1000	1,49	32,02	8,8	2,9	40
	1100	1,99	1,41	8,8	14,1	78
CLT	900	1,48	28,37	12,4	8,5	47
	1000	1,91	8,00	12,4	15,8	291
	1100	2,07	1,39	12,4	17,6	206

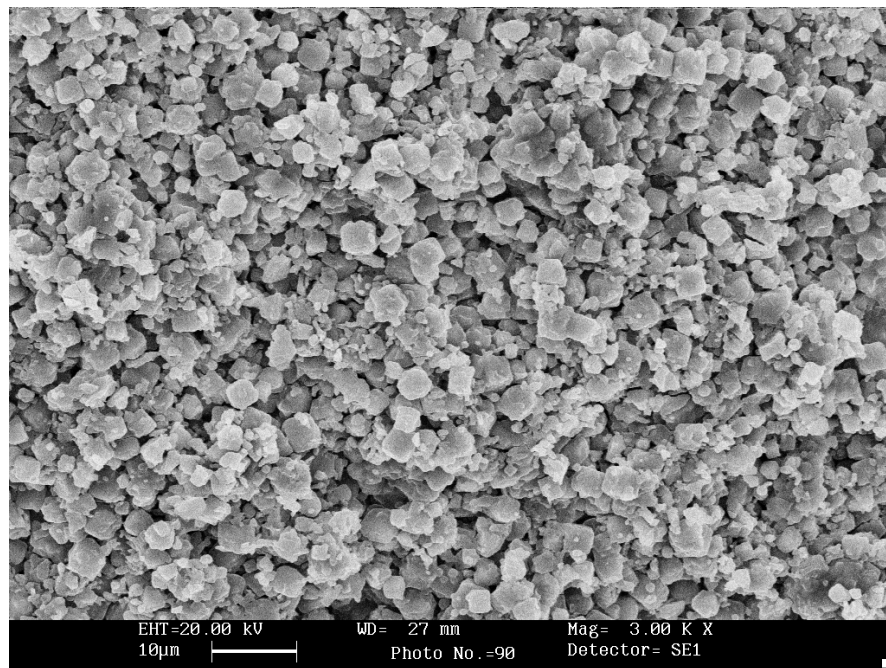


La densità apparente risulta, per tutti i campioni esaminati, una funzione crescente della temperatura.

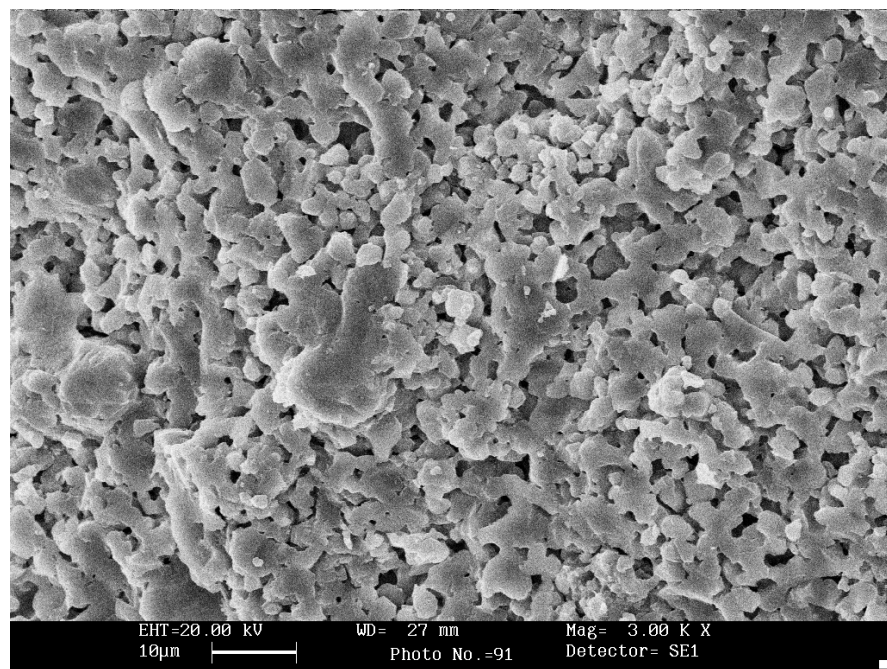
A 900°C, i valori relativi ai campioni ceramici ottenuti dalla zeolite sintetica e a quelli ottenuti dalla zeolite naturale appaiono molto simili, compresi nell'intervallo 1,42-1,48 g·cm<sup>-3</sup>, ad eccezione del valore misurato nel campione ottenuto dalla zeolite A caricata con cobalto (1,73 g·cm<sup>-3</sup>), che risulta essere quello più alto (segno di una anticipata sinterizzazione) (Pogrebenkov et al., 1998).

A temperature superiori, mentre i dati riferiti al campione ottenuto dalla zeolite A caricata con cobalto mostrano un forte aumento (fino a un valore di 1,90 g·cm<sup>-3</sup> a 1100°C), la densità apparente del campione derivante dalla zeolite A caricata con cromo presenta, così come il campione di riferimento derivante dalla zeolite A in forma sodica, un più lento incremento. Ciò viene confermato dalla figura 5.7, che mostra la micrografie al SEM delle superfici di frattura relative ai campioni A e Co-A, trattati termicamente a 1000°C, da cui si osserva una maggiore densificazione nel caso della zeolite caricata con cobalto.

I manufatti ottenuti a partire dalle zeoliti naturali, invece, mostrano un brusco aumento della densità apparente (fino a valori di 1,99 g·cm<sup>-3</sup> per il campione PHT e 2,07 g·cm<sup>-3</sup> per il campione CLT), dovuto a fenomeni di incipiente fusione. A conferma di ciò, le figure 5.8 e 5.9 riportano il confronto tra le micrografie al SEM delle superfici di frattura relative, rispettivamente, ai manufatti PHT e CLT, trattati termicamente sia a 900°C che a 1100°C. È ben evidente la presenza a 1100°C, in entrambi i campioni, di una fase vetrosa, caratterizzata da una maggiore continuità.



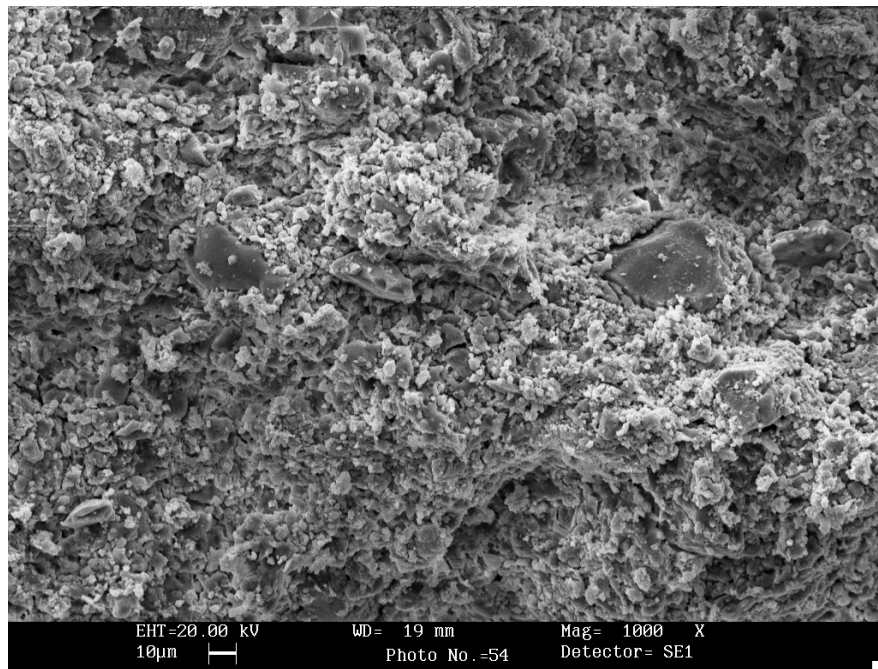
(a)



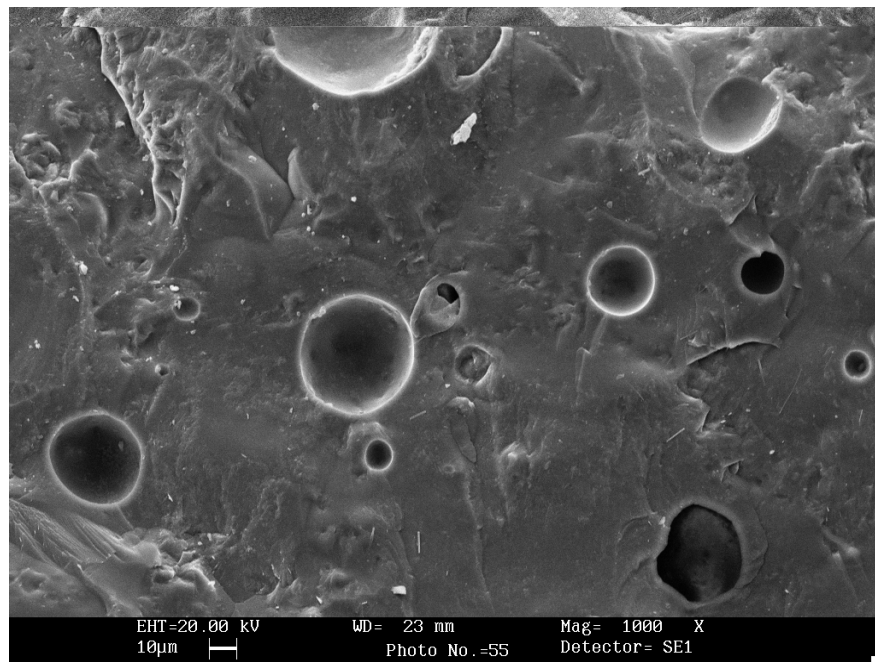
(b)

**Figura 5.7.** Micrografie al SEM delle superfici di frattura relative ai campioni A (a) e Co-A (b), in seguito a trattamento termico a 1000°C.



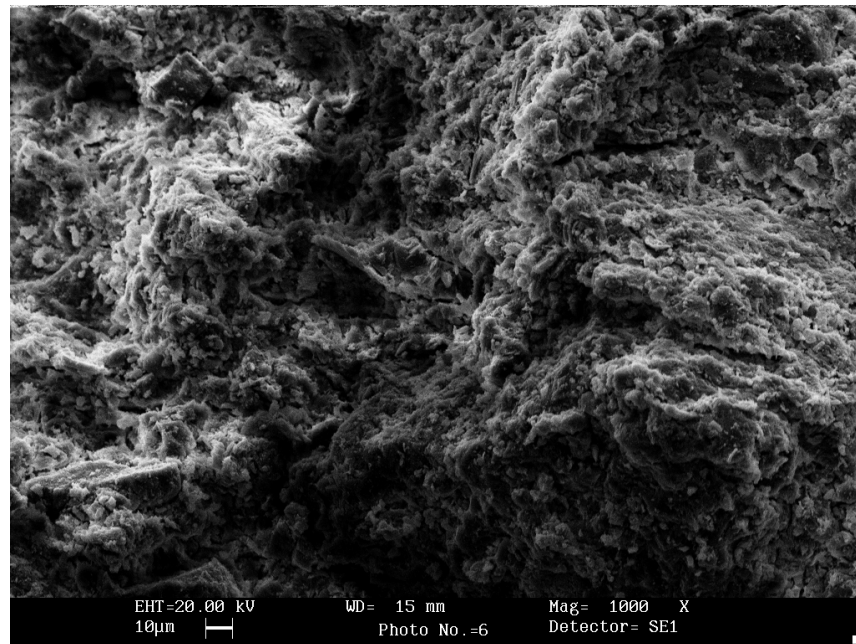


(a)

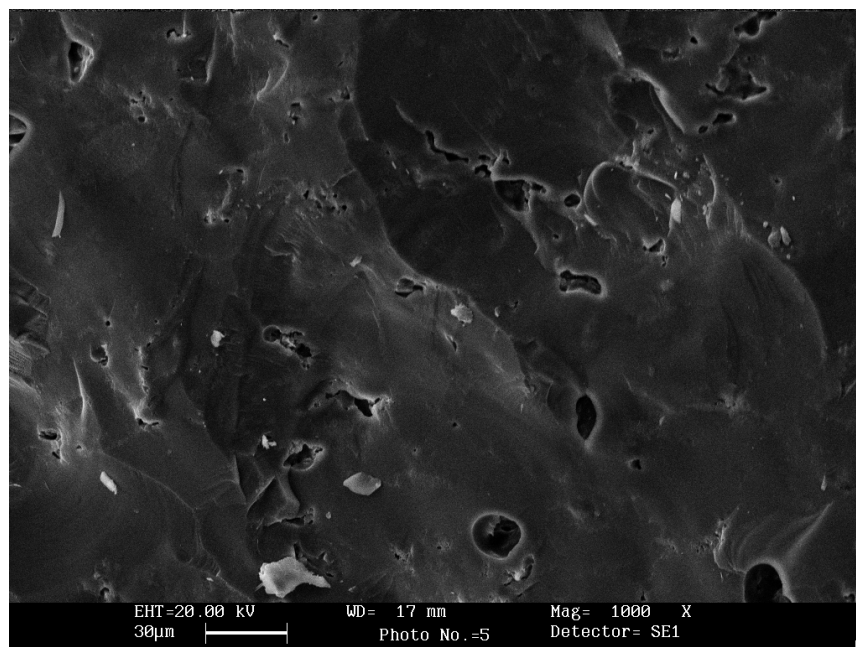


(b)

**Figura 5.8.** Micrografie al SEM delle superfici di frattura relative al campione PHT, trattato termicamente a 900°C (a) e 1100°C (b).



(a)



(b)

**Figura 5.9.** Micrografie al SEM delle superfici di frattura relative al campione CLT, trattato termicamente a 900°C (a) e 1100°C (b).

In accordo coi dati di densità, la porosità risulta una funzione decrescente della temperatura. Si osservino, in particolare, i valori molto bassi di porosità misurati nei campioni PHT e CLT (1,41% e 1,39% a 1100°C, rispettivamente), dovuti alla presenza della suddetta fase vetrosa.

Come la densità apparente, anche il ritiro lineare cresce all'aumentare della temperatura, così come atteso. Sono state rilevate, inoltre, grosse differenze tra i provini realizzati a partire dalla zeolite A pre-scambiata e quelli realizzati a partire dalle zeoliti naturali.

Il diametro dei primi diminuisce, infatti, in misura maggiore che nei secondi, nell'intervallo termico 25-900°C, in conseguenza della maggiore perdita d'acqua riscontrata nelle “più idratate” zeoliti sintetiche, rispetto ai tufi zeolitizzati (vedi la quinta colonna della tabella 5.1). Una possibile concausa della maggiore stabilità dimensionale rilevata nei campioni ottenuti dai tufi è rappresentata dalla presenza, in questi ultimi, di costituenti non zeolitici dimensionalmente stabili, quali feldspati, mica, fasi amorfe, ecc.

A temperature superiori a 900°C, la graduale densificazione riscontrata nei campioni di zeolite A pre-scambiata si riflette sui corrispondenti valori di ritiro lineare, che risulta aumentare in modo pressoché costante. A differenza di quanto accade nei campioni di zeolite sintetica, i fenomeni di fusione osservati nei campioni ricavati dai due tufi portano, come prevedibile, ad un brusco aumento del ritiro lineare nell'intervallo 1000-1100°C.

L'ultima colonna della tabella 5.1 riporta i valori delle resistenze a compressione dei manufatti ceramici ottenuti. Dall'esame di questi valori, puramente indicativi in quanto misurati in condizioni

non standard, si possono fare delle osservazioni interessanti. A differenza dei manufatti ottenuti dalla zeolite A in forma sodica, che mostrano un andamento crescente della resistenza a compressione in funzione della temperatura, quelli ottenuti dalla zeolite A scambiata con cobalto o cromo presentano un massimo attorno a 1000°C. Questo risultato è in accordo con la incipiente fusione che si verifica a temperature superiori a 1000°C. Tale fenomeno è particolarmente evidente nei campioni CLT, mentre è assente in quelli PHT, a dimostrazione del fatto che la resistenza meccanica è un parametro che può dipendere anche da altri fattori.

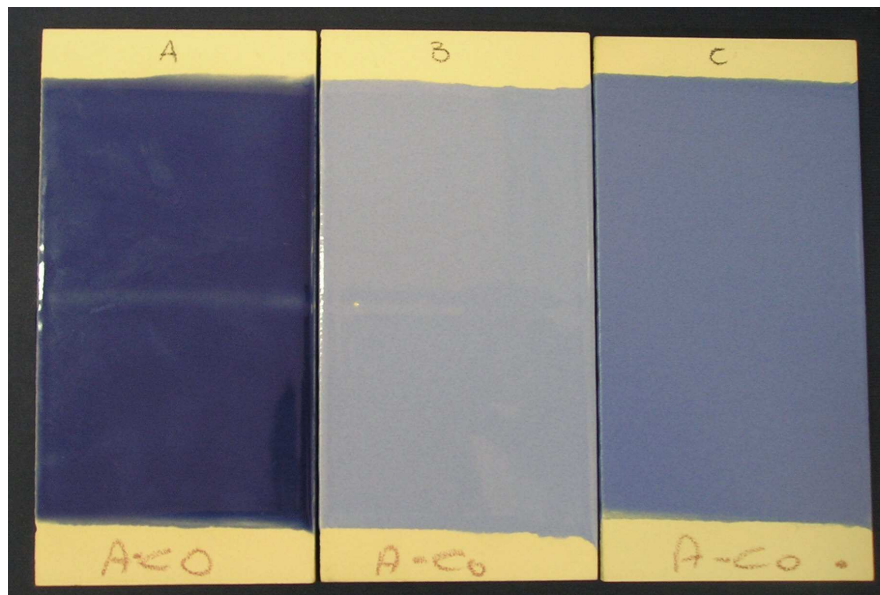
#### 5.1.4 Esame degli smalti colorati

È stata valutata, attraverso un esame visivo, la possibilità di impiego dei prodotti, ottenuti dalla calcinazione a 1100°C della zeolite A pre-scambiata con  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cr}^{3+}$ , come pigmenti nella composizione di smalti per supporti ceramici. A tale scopo la figura 5.10 mostra, per ciascuno dei campioni Co-A e Cr-A, le immagini degli smalti ottenuti per cottura:

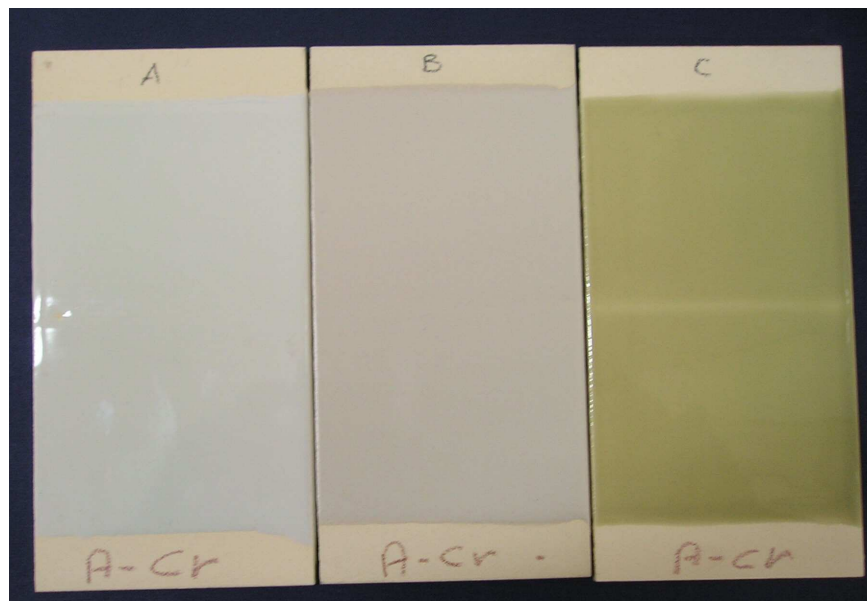
- D. a 1020°C di una “fritta trasparente + Co-A o Cr-A”;
- E. a 1020°C di una “fritta bianca + Co-A o Cr-A”;
- F. a 1200°C di una “fritta bianca + Co-A o Cr-A”.

L'utilizzo del campione Co-A ha portato al blu; quello del campione Cr-A, al verde. Inoltre, la composizione della miscela di partenza (fritta trasparente o bianca) e la temperatura di trattamento (1020 o 1200°C) hanno permesso di ottenere differenti sfumature di colore.





(a)



(b)

**Figura 5.10.** Immagini degli smalti ottenuti utilizzando il campione Co-A (a) e Cr-A (b) ed effettuando un trattamento termico:  
A) a 1020°C di una “fritta trasparente + Co-A o Cr-A”;  
B) a 1020°C di una “fritta bianca + Co-A o Cr-A”;  
C) a 1200°C di una “fritta bianca + Co-A o Cr-A”.

Nonostante i buoni risultati raggiunti in termini di colorazione dei prodotti finali, bisogna osservare che le polveri Co-A e Cr-A utilizzate nella composizione degli smalti non sono da considerarsi dei pigmenti “in senso stretto”. Difatti, come discusso nel paragrafo 5.1.1, esse contengono, oltre al  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e ad allumino-silicati di cromo (pigmenti responsabili delle colorazioni blu e verde rispettivamente), anche nefelina (ed esigui contenuti di carnegieite).

Tuttavia, dal momento che la nefelina viene usualmente aggiunta alla composizione della miscela di smalti ceramici allo scopo di conferirle una particolare reologia, può risultare conveniente l'utilizzo delle polveri di zeolite, spesso reperibili a basso costo, come pigmenti “a valore aggiunto” nella produzione di smalti. Per di più, si può trarre vantaggio dal meccanismo dello scambio ionico, che permette di controllare, a monte del processo produttivo, la composizione dei precursori zeolitici.

I risultati di questa prima analisi lasciano intravedere la possibilità concreta di impiego di zeoliti come pigmenti per smalti ceramici, ma questa procedura risulterà conveniente in termini economici, e quindi realizzabile, solo qualora sia possibile disporre di materiali zeolitici pre-scambiati come sottoprodotti di processi industriali, quindi a costi molto bassi. Ciò potrà essere realizzato attraverso l'utilizzo di fanghi zeolitici provenienti da operazioni di depurazione di acque di scarico industriali.



## 5.2 Celsiana di stronzio

Si riportano di seguito i risultati ottenuti dai trattamenti termici di campioni di zeolite A completamente scambiata allo stronzio (Sr-A), finalizzati alla sintesi della celsiana, materiale ceramico caratterizzato, come già riportato (vedi paragrafo 3.2.2), da interessanti proprietà termiche ed elettriche.

### 5.2.1 Caratterizzazione diffrazzometrica con i raggi X

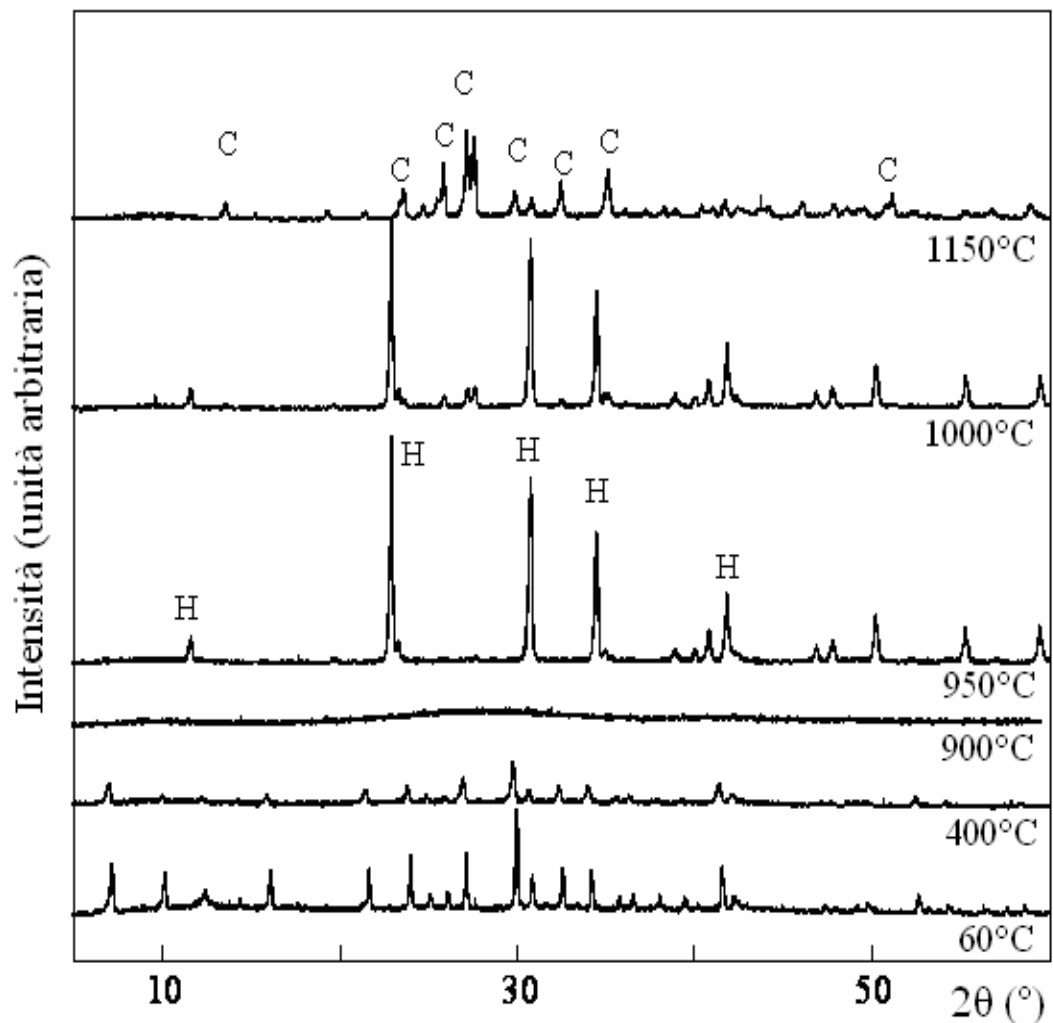
La figura 5.11 mostra i risultati delle analisi di diffrazione con i raggi X eseguite sui campioni di zeolite A in forma di stronzio, trattati termicamente a temperature comprese nell'intervallo 400-1150°C.

Lo spettro relativo al campione non trattato termicamente mostra una riduzione della cristallinità, dovuta alla presenza dello stronzio come catione extra-reticolare, che provoca una distorsione della struttura zeolitica. Tale distorsione si riflette nella riduzione della stabilità termica della zeolite A.

Andando ad analizzare in dettaglio il comportamento termico del campione Sr-A si rileva che, all'aumentare della temperatura di trattamento, vi è una progressiva riduzione dei picchi in favore di un allargamento della banda amorfa, fino ad ottenere un prodotto completamente amorfo a 900°C.

A temperature superiori a 900°C ha inizio la cristallizzazione di un allumino-silicato di stronzio a simmetria esagonale,  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , indicato col nome di esacelsiana di stronzio.

Proseguendo il riscaldamento, attorno a 1000°C, l'esacelsiana subisce una trasformazione polimorfa evolvendo in celsiana, caratterizzata da una struttura monoclina. La trasformazione si completa a 1150°C.



**Figura 5.11.** Spettri di diffrazione ai raggi X del campione Sr-A, trattato a differenti temperature per un'ora. H = esacelsiana; C = celsiana monoclina.

Tali risultati sono in accordo con i dati riportati in letteratura: l'esacelsiana contenente stronzio, in quanto fase metastabile, si

trasforma, al riscaldamento, in celsiana, in virtù di una ri-orientazione dei piani cristallini (McCauley, 2000; Esposito et al., 2004; Dell’Agli et al., 2000; Kobayashi e Inagaki, 2004).

Dai risultati finora ottenuti, la tecnologia di produzione della celsiana basata sul trattamento termico della zeolite A caricata con stronzio appare economicamente più conveniente delle procedure tradizionali di sintesi (consistenti, ad esempio, nel trattare miscele costose di ossidi). È interessante notare, inoltre, che le condizioni di cristallizzazione della esacelsiana di stronzio risultano vantaggiose rispetto a quelle necessarie per la celsiana di bario, anch’essa ottenibile per trattamento termico della zeolite A caricata con bario, sulla quale sono disponibili parecchi dati in letteratura (vedi paragrafo 1.4.1).

Difatti, la cristallizzazione della celsiana di bario, fase caratterizzata in generale da migliori proprietà elettriche e termiche (Talmy et al., 1992), richiede temperature più elevate (superiori a 1300°C) e/o tempi di trattamento più lunghi. Si noti peraltro che, allo scopo di ridurre l’energia di attivazione associata alla lenta trasformazione ricostruttiva esacelsiana → celsiana monoclina, si rende necessaria in questo caso la presenza di contenuti significativi di Na e/o Li quali agenti mineralizzanti nei campioni di partenza. Ciò comporta due effetti negativi: (a) il sodio, oltre certi limiti, può incidere negativamente sulle proprietà tecnologiche del prodotto finale; (b) l’introduzione di determinati quantitativi di litio all’interno della zeolite caricata previamente al bario richiede, inevitabilmente, stadi aggiuntivi nella procedura di scambio ionico iniziale.

### 5.2.2 Caratterizzazione fisico-meccanica

La tabella 5.2 riassume, in funzione della temperatura, le proprietà fisiche e meccaniche dei manufatti ceramici ottenuti per trattamento termico dei campioni Sr-A. Si osservi che vengono riportati, per confronto, anche i dati relativi ai manufatti ottenuti a partire dalla zeolite A in forma sodica.

**Tabella 5.2.** Proprietà fisiche e meccaniche dei manufatti trattati termicamente.

<i>Camp.</i>	<i>Temp.</i> (°C)	<i>Densità apparente</i> (g/cm <sup>-3</sup> )	<i>Porosità</i> (%)	<i>Perdita in peso</i> (%)	<i>Ritiro lineare</i> (%)	<i>Resist. mecc.</i> (MPa)
A	900	1,42	34,55	20,9	14,5	66
	1000	1,36	33,22	20,9	14,7	78
	1150	1,57	30,07	20,9	16,9	86
Sr-A	900	1,78	34,71	23,5	16,2	67
	1000	2,35	10,46	23,5	23,6	101
	1150	2,25	9,91	23,5	24,8	110

Dall'esame della tabella si deduce che, per entrambe le tipologie di campioni, la densità apparente, il ritiro lineare e la resistenza meccanica a compressione, risultano, nell'ambito dell'errore sperimentale, funzioni crescenti della temperatura. In accordo con tali andamenti, la porosità diminuisce all'aumentare

della temperatura di trattamento. In particolare, i prodotti ceramici di celsiana di stronzio, ottenuti dal trattamento a 1150°C, mostrano la resistenza a compressione più alta (110 MPa) e la porosità più bassa (9, 91%).

Allo scopo di ottenere valori di porosità più bassi, che possano garantire le buone prestazioni termiche ed elettriche tipiche della celsiana (Talmy et al., 1992), si rende necessario approfondire questo studio a temperature superiori a 1150°C, cosa che può costituire uno sviluppo del presente lavoro di dottorato.

Interessante, inoltre, appare la prospettiva di sintetizzare la celsiana per trattamento termico di miscele, opportunamente formulate, di zeolite A pre-scambiata con stronzio e zeolite A pre-scambiata con bario in modo tale da poter sfruttare i vantaggi che derivano dall'utilizzo di ciascun catione: da un lato, la presenza del bario permetterebbe di garantire prestazioni termiche ed elettriche superiori, dall'altro, lo stronzio, come visto nel presente lavoro, consentirebbe cinetiche di cristallizzazione più rapide e quindi una riduzione dei costi di produzione, in termini di tempo e/o di temperature di trattamento.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Colella C., in *Characterization Techniques of Glasses and Ceramics*, edited by J. Ma. Rincon, M. Romero (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 1998) p. 112.
- Dell'Agli G., Ferone C., Mascolo M. C., Pansini M., *Solid State Ionics* 127 (2000) 309.
- Esposito S., Ferone C., Pansini M., Bonaccorsi L., Proverbio E., *J. of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2689.
- Kobayashi Yuichi, Inagaki Miki, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 399.
- McCauley R. A., *J. of Materials Science* 35 (2000) 3939.
- Nagy J. B., Bodart P., Hannus I., Kiricsi I., Synthesis, "Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials", DecaGen Ltd., Szaged-Szoreg (Hungary) 1998, p. 133.
- Pogrebenkov V. M., Sedel'nikova M. B. and Vereshchangin V. I., *Glass and Ceramics*, 55(1-2) (1998) 55.
- Talmy I. G., Haught D. A., Wuchina E. J., *Ceramics in the system  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ - $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (BAS-SAS): polymorphism, processing and properties*, 6<sup>th</sup> International SAMPE Electronics Conference, June 22-25, 1992.
- X-Ray Powder Diffraction File, Card No. 10-458, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A., 1967.
- X-Ray Powder Diffraction File, Card No. 21-1092, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania, U.S.A., 1971.

X-Ray Powder Diffraction File, Card No. 25-771, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania, U.S.A., 1975.

## CAPITOLO 6

### **RISULTATI E DISCUSSIONE: CERAMIZZAZIONE DI FANGHI ZEOLITICI**

#### 6.1 Ceramizzazione di fanghi di zeolite sintetica A caricata al cobalto o cromo

Poiché i cationi  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  rappresentano due possibili contaminanti di acque di scarico industriale (Patterson, 1975), il trattamento termico dei manufatti ottenuti per formatura della zeolite sintetica A pre-scambiata con ciascuno di tali cationi, oltre a risultare un valido sistema per la produzione di materiali ceramici colorati, come discusso nel paragrafo 5.1, può essere visto come un possibile metodo di inertizzazione dei fanghi provenienti da operazioni di depurazione di acque reflue, con ottenimento di prodotti non necessariamente da inviare in discarica, ma da valorizzare come materia prima secondaria per l'industria ceramica.

La tabella 6.1 riporta i risultati dell'*Availability Test*, espresso in termini sia di concentrazione che di percentuale di metallo rilasciato nella soluzione lisciviante, eseguito sui campioni di zeolite caricata al cobalto (Co-A) o al cromo (Cr-A) con tre differenti contenuti cationici (vedi paragrafo 4.2). Sono messi a confronto, in particolare, i dati relativi ai campioni non trattati termicamente con quelli relativi ai campioni trattati termicamente a differenti temperature e in seguito sottoposti a opportuna macinazione (grani di diametro  $< 4$  mm).



**Tabella 6.1.** Risultati dell'*Availability Test* eseguito sui campioni Co-A e Cr-A, trattati a differenti temperature.

<i>Campione</i>	<i>Temperatura di cottura (°C)</i>	<i>Metallo rilasciato (mg·l<sup>-1</sup>)</i>	<i>Metallo rilasciato (%)</i>
Co-A (7,3 %)	60	111,5	14,4
Co-A (7,3 %)	900	1,18	0,10
Co-A (2,0 %)	1000	0,44	0,11
Co-A (4,1 %)	1000	0,52	0,08
Co-A (7,3 %)	1000	0,37	0,03
Co-A (7,3 %)	1100	0,31	0,03
Cr-A (2,6 %)	60	0,38	0,13
Cr-A (2,6 %)	900	2,97	0,77
Cr-A (0,7 %)	1000	1,41	1,30
Cr-A (1,4 %)	1000	1,41	0,64
Cr-A (2,6 %)	1000	2,39	0,62
Cr-A (2,6 %)	1100	0,84	0,23

L'esame della tabella 6.1 permette di fare interessanti osservazioni:

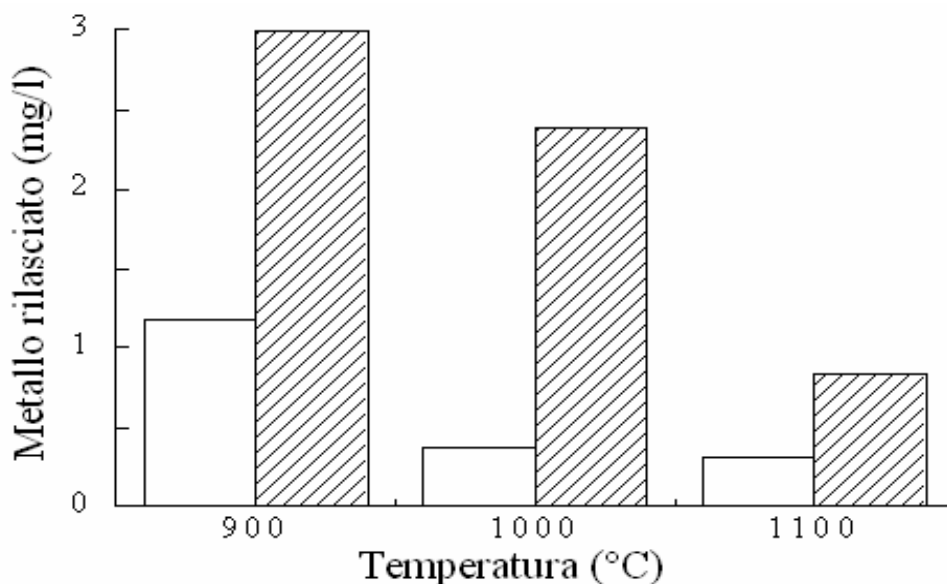
- ✓ a differenza di quanto accade per i campioni Co-A non trattati termicamente, che rilasciano quantità significative di inquinante (corrispondenti, nel caso del campione contenente la più alta percentuale di cobalto, ad una concentrazione di metallo rilasciato pari a 111,5 mg/l), ottimi risultati in termini di rilascio si sono invece ottenuti con i campioni Cr-A già in assenza di trattamento termico (rilevando, infatti, nel caso del campione contenente la più

alta percentuale di cromo, una concentrazione di metallo rilasciato pari a 0,38 mg/l, che risulta inferiore al limite di legge, fissato a 2 mg/l). Questo peculiare comportamento è dovuto al fatto che lo scambio con lo ione di cromo trivalente porta ad una distorsione reticolare, da cui deriva la quasi totale irreversibilità di tale scambio, risultando il cromo praticamente “intrappolato” nella struttura zeolitica (Pansini, 1991). La scelta di eseguire comunque un trattamento termico sui campioni caricati al cromo può essere giustificata dalla possibilità di trovare un'utilizzazione del fango prodotto, come materia prima secondaria per l'industria ceramica;

- ✓ l'immobilizzazione di entrambi i metalli, rilevata nell'intervallo termico 900-1100°C, viene garantita dalla formazione di composti insolubili cristallini (vedi paragrafo 5.1.1), che vanno a inglobare il contaminante. La concentrazione dei metalli nelle soluzioni liscivianti rispetta le norme vigenti in materia di scarica di reflui in corpi acquatici (nessun limite di legge viene infatti suggerito per il  $\text{Co}^{2+}$  dalla legislazione italiana; il limite di legge per il  $\text{Cr}^{3+}$  è invece fissato a 2 mg/l), in particolare quando la temperatura di cottura supera 1000°C. È utile osservare, tuttavia, che i risultati riportati nella tabella 6.1 rappresentano le massime quantità di catione che possono essere rilasciate nell'ambiente, in condizioni fortemente aggressive (macinazione dei manufatti, soluzioni liscivianti fortemente acide), non le quantità effettive di inquinante in caso di contatto accidentale di un monolito ceramico con acque naturali;
- ✓ il grado di rilascio è risultato, nell'intervallo termico 900-1100°C, una funzione decrescente della temperatura. Ciò è spiegabile,

almeno per quanto riguarda i campioni caricati al cobalto, in base alla concomitante diminuzione di porosità dei provini (vedi paragrafo 5.1.3) che va a ridurre la superficie di contatto tra campione e soluzione lisciviante. È risultato invece difficile, almeno a questo livello di indagine, comprendere la dipendenza del grado di rilascio dal contenuto cationico iniziale (probabilmente esso è funzione di molteplici fattori concomitanti);

- ✓ dalla figura 6.1, che mette a confronto, in funzione della temperatura di trattamento, le concentrazioni dei due metalli rilasciati nelle rispettive soluzioni liscivianti, si deduce che l'immobilizzazione dell'inquinante all'interno della matrice ceramica risulta più efficace nel caso dei campioni caricati al cobalto.



**Figura 6.1.** Metallo rilasciato nell'”Availability test” dai manufatti trattati termicamente a differenti temperature. Barra bianca: campione Co-A (7,3 %); barra ombreggiata: campione Cr-A (2,6 %).

## 6.2 Trattamento di reflui contenenti cromo

Vengono di seguito riportati i risultati dello studio relativo all'impiego del tufo phillipsitico (campione PHT) nel trattamento di reflui industriali contenenti cromo e alla successiva fase di inertizzazione per ceramizzazione dei fanghi zeolitici di risulta.

### 6.2.1 Prove cinetiche

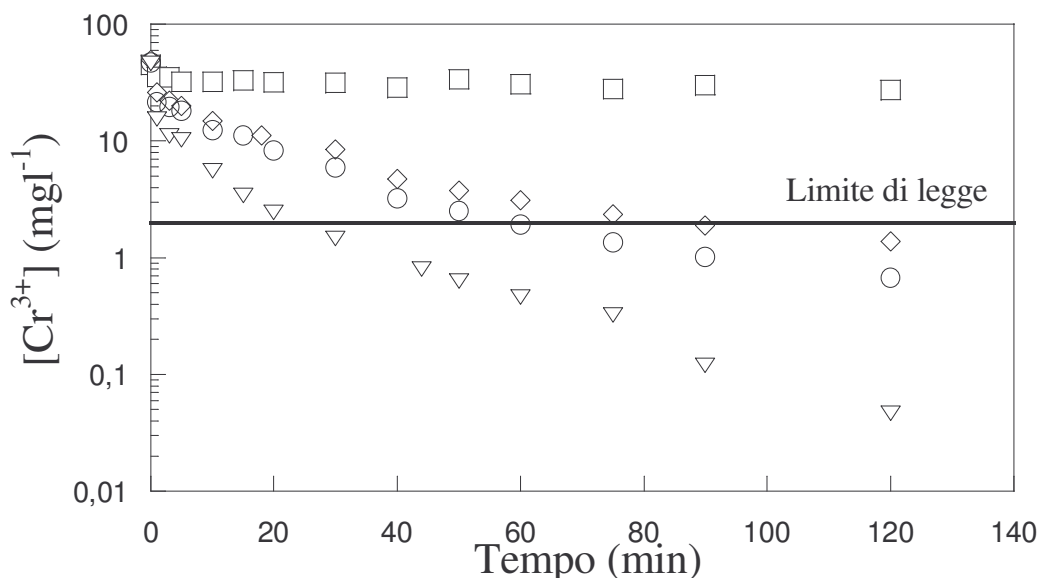
Come detto in precedenza (vedi paragrafo 4.4), lo studio cinetico è stato condotto allo scopo di portare, in circa 25-30 minuti, la concentrazione di cromo al di sotto del limite di legge, fissato a 2 mg/l.

La figura 6.2 riporta il diagramma complessivo corrispondente alle prove cinetiche 5PHT/RM, 17PHT/RM, 20PHT/RM e 25PHT/RM, effettuate utilizzando rispettivamente 5, 17, 20 e 25 grammi di tufo in un litro di refluo modello.

Si deduce che la concentrazione di  $\text{Cr}^{3+}$  diminuisce in maniera sempre più rapida all'aumentare della quantità di scambiatore immesso in soluzione.

Si osserva che sono necessari 25 grammi di tufo per portare la concentrazione dell'inquinante sotto il limite di legge (2 mg/l) in circa 30 minuti. Di conseguenza, la prova cinetica 25T/RM, da considerarsi ottimale rispetto agli obiettivi preposti, è quella su cui ci si è basati per la preparazione del fango modello (contenente la stessa quantità di cromo per grammo scambiata nella prova 25T/RM)

da utilizzare per il successivo trattamento di inertizzazione per ceramizzazione (vedi paragrafo 4.5).



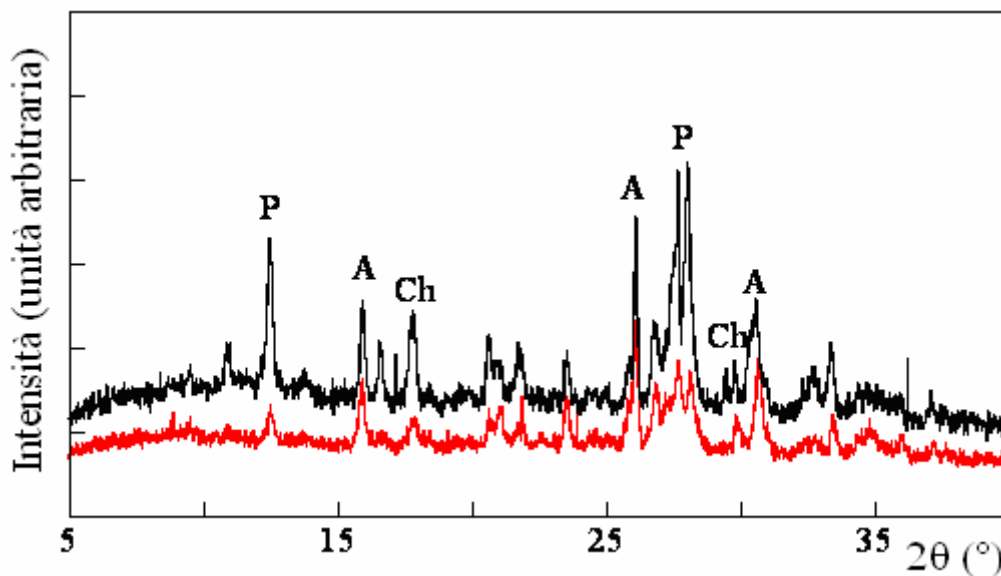
**Figura 6.2.** Confronto dei risultati delle prove cinetiche 5PHT/RM (□), 17PHT/RM (◇), 20PHT/RM (○), 25PHT/RM (▽).

In fase preliminare, la polvere scambiata al cromo così ottenuta è stata sottoposta a due differenti test di rilascio (vedi paragrafo 4.8) onde valutare l'efficacia dello scambio ionico come trattamento di rimozione ed immobilizzazione del catione inquinante.

L'ammontare di cromo rilasciato da campioni di polvere di tufo scambiate al cromo a contatto con una soluzione contenente sodio è risultato  $< 0,001$  ppm.

Questo risultato conferma la completa irreversibilità dello scambio, dovuta alla già menzionata distorsione del reticolo dopo lo scambio con lo ione di cromo trivalente (Pansini, 1991), come è possibile rilevare dalla figura 6.3, che mostra il confronto tra i diffrattogrammi eseguiti sul campione, prima e dopo la scambio. In

tale figura si osserva, infatti, una notevole riduzione della intensità dei picchi relativi alle fasi zeolitiche, indizio di diminuzione della cristallinità della zeolite scambiata.



**Figura 6.3.** Diffrattogrammi dei campioni di tufo tal quale (spettro nero) e tufo scambiato (spettro rosso); P = phillipsite; Ch = Cabasite; A = Analcime.

Inoltre, anche in condizioni particolarmente aggressive, come sono quelle di prova dell'*Availability Test*, il rilascio di cromo è risultato al di sotto il limite di legge, specificamente pari a 0,114 ppm.

### 6.2.2 Ceramizzazione dei fanghi

Nonostante gli ottimi risultati in termini di rilascio ottenuti dal processo di rimozione tramite scambio ionico, si è ritenuto utile studiare la possibilità di ottenere materiali ceramici a partire dalle polveri caricate al cromo. Questa scelta è legata a tre considerazioni:

- a) ottenere comunque un materiale che dia garanzie sulle lunghe durate, anche in presenza di ambienti divenuti accidentalmente aggressivi;
- b) contenere il volume del fango, riducendo così i costi globali dello smaltimento;
- c) trovare un'utilizzazione per la grande massa di fango prodotta, come materia prima secondaria dell'industria ceramica.

La tabella 6.2 riassume i risultati delle analisi di diffrazione con i raggi X effettuate sui campioni di tufo scambiato con cromo e trattati termicamente a temperature comprese tra 60 e 1100°C. Le fasi riportate sono relative ai soli componenti zeolitici o ai prodotti da questi ottenuti per trattamento termico; non sono riportate, quindi, le fasi non scambiatrici presenti nei campioni originali.

**Tabella 6.2.** Evoluzione termica del tufo phillipsitico scambiato al cromo.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Fasi</i>
60	PHI (ridotta), ANA, CHA, Am
400	PHI (ridotta), ANA, CHA, Am
800	FEL, ANA (ridotta), Am
1000	FEL, Am
1100	Am, FEL (ridotta)

*\*PHI: Phillipsite; ANA: Analcime; CHA: Cabasite; FEL: Feldspato potassico; Am: Amorfo*

A causa dell'esiguo contenuto di cromo (< 0,2 % in peso), il tufo scambiato presenta un'evoluzione termica delle fasi analoga a quella del tufo tal quale (vedi paragrafo 5.1.1), con l'unica differenza di mostrare, trattato a 60°C, una riduzione nell'intensità dei picchi relativi alla phillipsite (figura 6.3), in conseguenza, come si è

precedentemente detto, della distorsione reticolare causata dallo scambio col cromo. In sintesi, a 400°C è rilevabile una notevole diminuzione della cristallinità della struttura originaria; a 800°C si rileva la presenza di feldspati, accanto a quantità residue di analcime e fasi amorfe; a 1000°C è riscontrabile la presenza di soli feldspati (accanto alle fasi amorfe, sempre presenti). A 1100°C aumenta la quantità di fase amorfa a causa di una incipiente fusione.

La tabella 6.3 riporta i risultati delle misure di densità, porosità, ritiro lineare, perdita in peso e resistenza meccanica a compressione per i manufatti ottenuti per formatura delle polveri scambiate al cromo e trattati termicamente a differenti temperature nel range 800-1100°C.

**Tabella 6.3.** Proprietà fisiche e meccaniche dei provini ottenuti per formatura delle polveri scambiate al cromo, in funzione della temperatura.

<i>Temp. di cottura (°C)</i>	<i>Densità apparente (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Porosità (%)</i>	<i>Perdita in peso (%)</i>	<i>Ritiro Lineare (%)</i>	<i>Resistenza a compressione (MPa)</i>
800	1,40	35,04	8,7	1,5	29
900	1,41	29,13	8,7	2,4	28
1000	1,45	28,55	8,8	2,9	30
1100	2,06	2,89	8,8	14,3	79

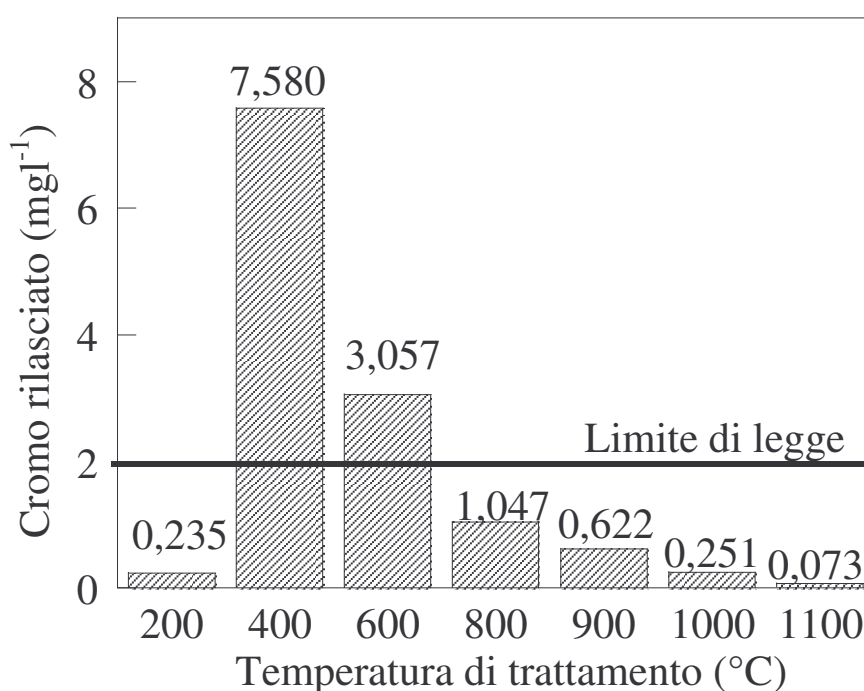
Dall'esame di tale tabella non si rilevano grosse differenze rispetto alle analoghe proprietà misurate nei provini ottenuti per trattamento termico di tufo tal quale; valgono, pertanto, anche in questo caso le stesse considerazioni fatte nel paragrafo 5.1.3.

E' interessante osservare, inoltre, che i valori di resistenza meccanica misurati appaiono decisamente superiori a 0,44 MPa, valore minimo suggerito dal protocollo di Stegemann e Cotè nel



trattamento e nel successivo smaltimento in discarica dei rifiuti sottoposti a processi di stabilizzazione/solidificazione (Stegemann e Cotè, 1982).

La figura 6.4 mostra infine i risultati dell'*Availability Test* eseguito su campioni di tufo contenenti cromo, in funzione della temperatura di trattamento.



**Figura 6.4.** Concentrazione di cromo rilasciato dai provini sottoposti all'*Availability Test*, in funzione della temperatura.

La concentrazione di cromo rilasciato risulta aumentare al crescere della temperatura di trattamento, sino a risultare, a 400°C, superiore al limite di legge. Ciò è dovuto al graduale collasso della struttura zeolitica associato alla disidratazione, in conseguenza del quale il cromo, non più bloccato nella struttura, viene agevolmente lisciviato.

A temperature  $\geq 600^{\circ}\text{C}$ , la concentrazione di cromo rilasciato appare essere, al contrario, una funzione decrescente della temperatura, risultando, a partire da  $800^{\circ}\text{C}$ , inferiore al limite di legge. La riduzione del rilascio del contaminante può ricondursi, in questo caso, a due differenti meccanismi di immobilizzazione:

1. alla formazione di composti insolubili, amorfi o cristallini, inglobanti il contaminante;
2. alla diminuzione della porosità, che, riducendo la superficie di contatto tra campione e soluzione lisciviante, assicura un più efficace “intrappolamento” fisico del contaminante all’interno della matrice ceramica.

I risultati ottenuti mettono pertanto in luce l’efficacia della ceramizzazione come procedura di solidificazione/stabilizzazione dei fanghi zeolitici caricati al cromo. Tuttavia, tale processo, richiedendo costi aggiuntivi non trascurabili, risulta conveniente soprattutto nella prospettiva di un’eventuale recupero e valorizzazione dei fanghi di risulta come manufatti ceramici.

### 6.3 Trattamento di reflui contenenti radionuclidi

Vengono di seguito discussi i risultati dello studio relativo all’impiego di miscele di termini zeolitici, uno naturale (tufo phillipsitico PHT) ed uno sintetico (zeolite A), nel trattamento di acque di scarico di centrali nucleari contenenti cesio e stronzio e alla successiva fase di inertizzazione, per trattamento termico, dei fanghi zeolitici di risulta.

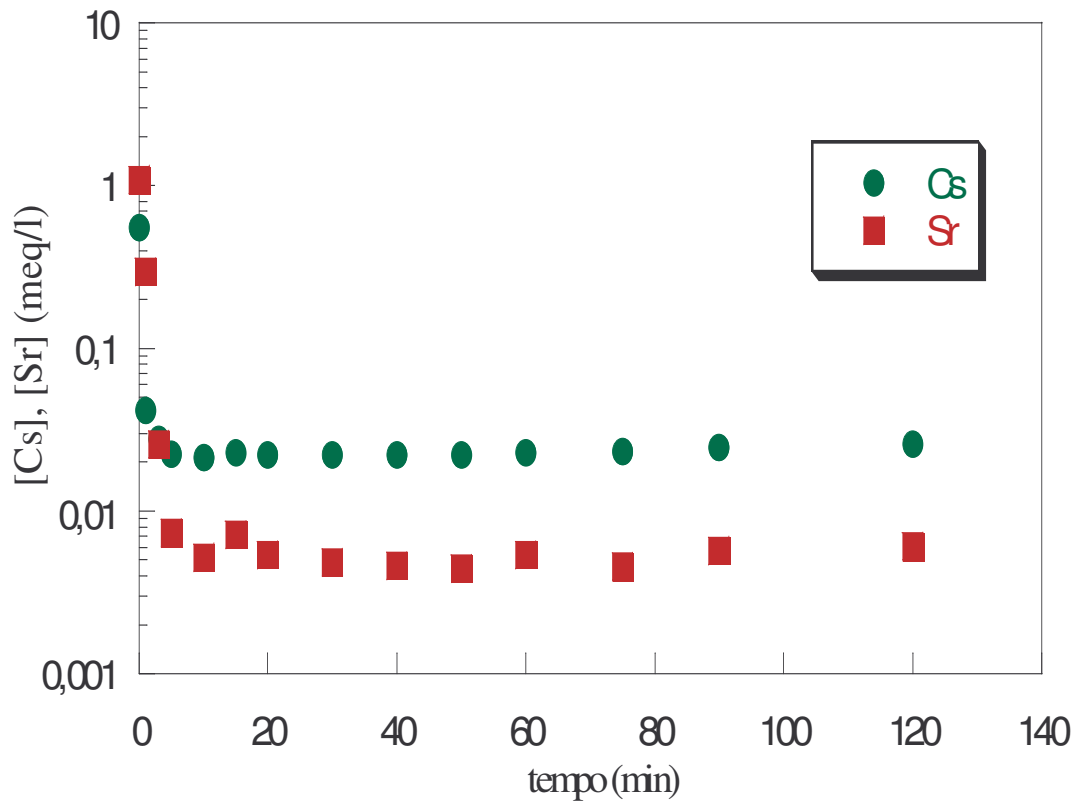
### 6.3.1 Prove cinetiche

Come già detto, le zeoliti a basso rapporto Si/Al, come la zeolite sintetica A, caratterizzate da un alto numero di siti carichi negativamente, tendono a “preferire” cationi con elevata densità di carica, come lo stronzio.

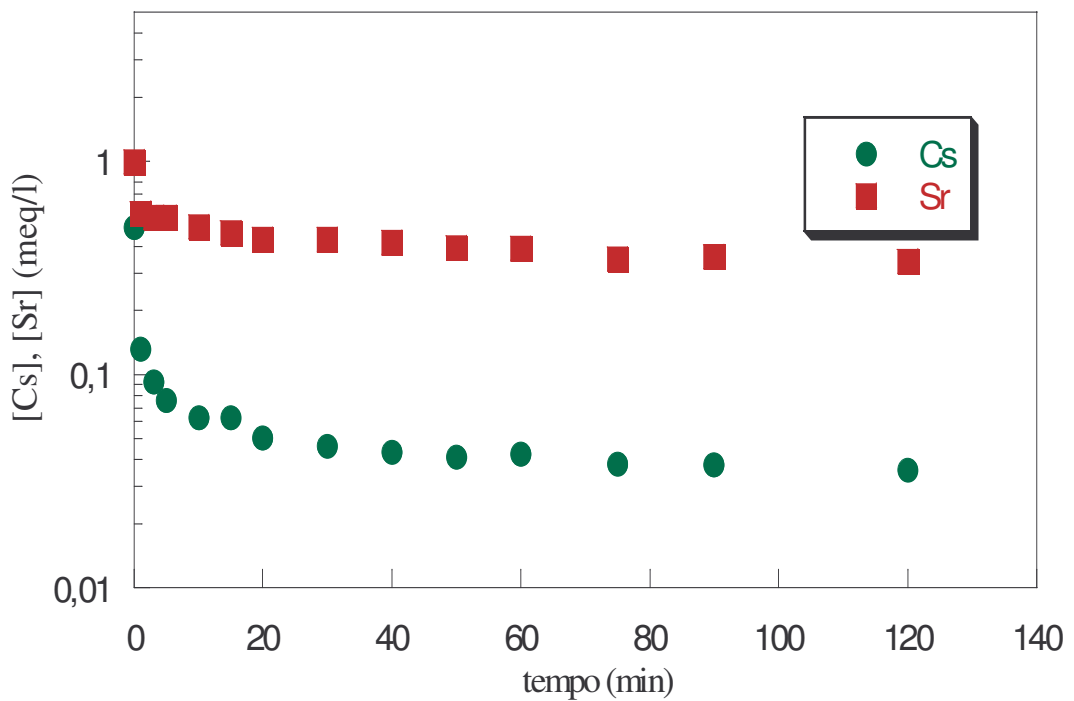
Al contrario, le zeoliti a più alto rapporto Si/Al, come la phillipsite e la cabasite (costituenti le fasi zeolitiche del tufo PHT in esame), caratterizzate da un più basso numero di siti carichi negativamente, “preferiscono” cationi a bassa densità di carica, come il cesio (Colella, 1996).

Per confermare i dati termodinamici riportati in letteratura, le figure 6.5 e 6.6 mostrano i risultati, rispettivamente, delle prove cinetiche 2A/Cs-Sr e 2PHT/Cs-Sr, eseguite utilizzando 2 grammi di zeolite A o 2 grammi di tufo in 1 l di soluzione contenente entrambi i cationi.

Dall’andamento delle curve, si evince che, sia per tempi brevi che per tempi lunghi, anche in presenza di un catione interferente, la zeolite sintetica è più efficace nella rimozione dello stronzio, mentre il tufo giallo napoletano esibisce migliori prestazioni nello scambio del cesio.



**Figura 6.5.** Diagramma relativo alla prova cinetica 2A/Cs-Sr.

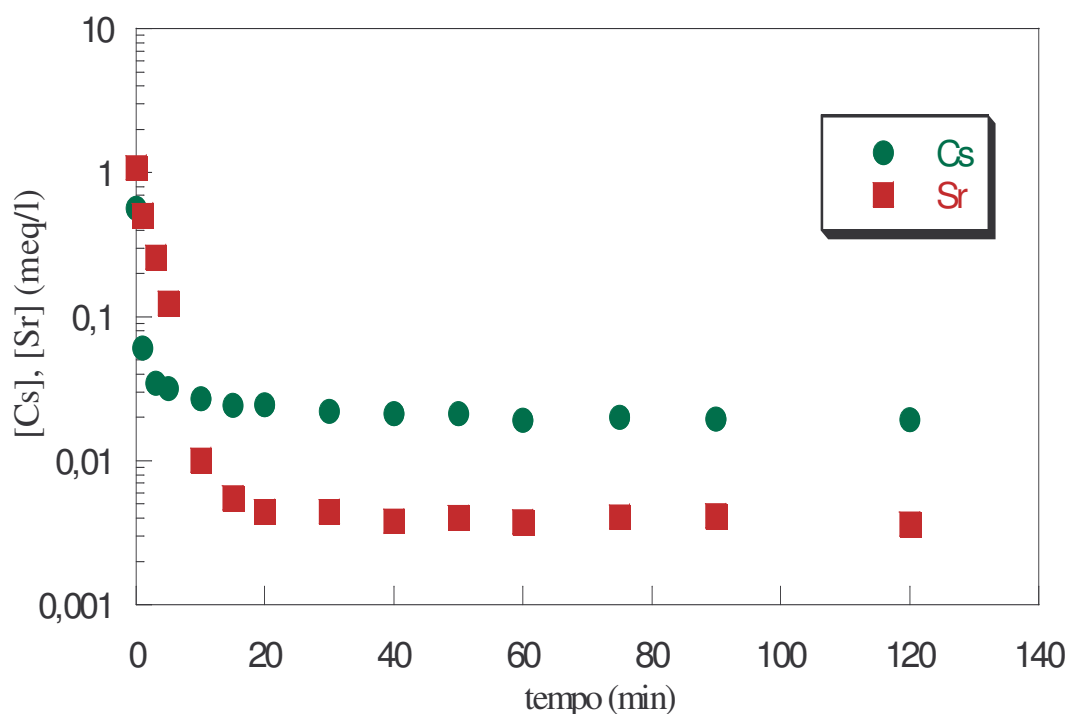


**Figura 6.6.** Diagramma relativo alla prova cinetica 2PHT/Cs-Sr.

Alla luce delle considerazioni fatte in precedenza e dei risultati ottenuti è stato valutato il comportamento, in termini di efficacia di rimozione dei cationi inquinanti (stronzio e cesio), di una miscela contenente entrambi i termini zeolitici.

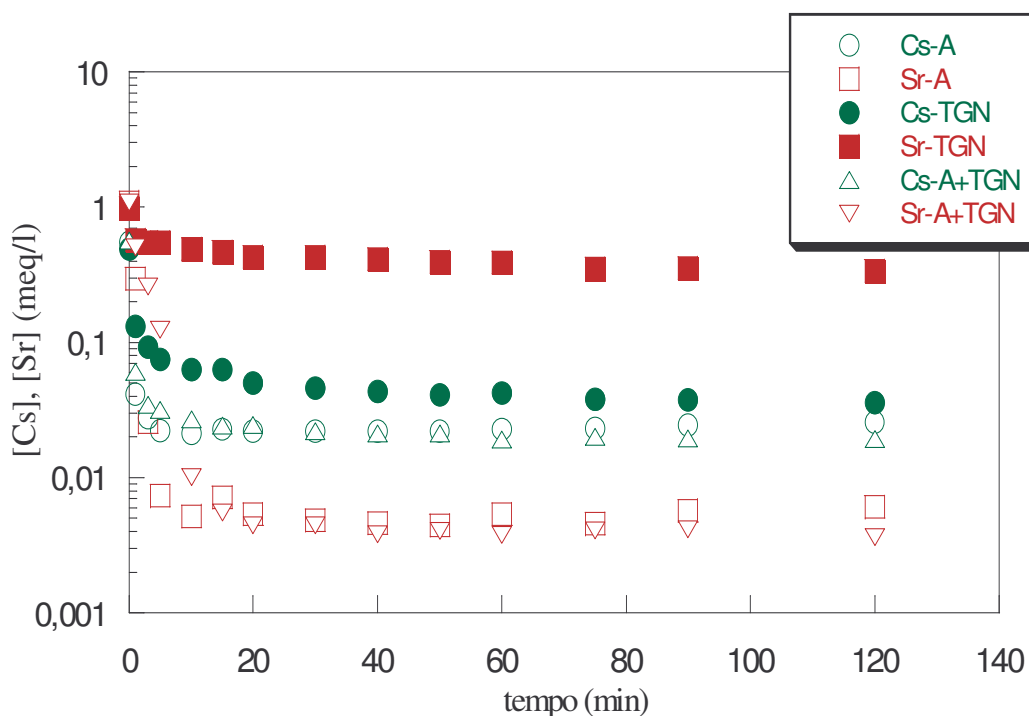
A tale scopo è stata preparata una miscela costituita dal 50% in peso di zeolite A e dal 50% di tufo, mantenendo il rapporto solido/liquido pari a 2.

Nella figura 6.7 sono riportate le curve relative alla suddetta prova cinetica (designata con la sigla 1A-1PHT/Cs-Sr), effettuata utilizzando 1 grammo di zeolite 4A e 1 grammo di tufo in 1 l di soluzione contenente entrambi i cationi.



**Figura 6.7.** Diagramma relativo alla prova cinetica 1A-1PHT/Cs-Sr.

Nella figura 6.8, che è un sommario delle tre precedenti figure, si confrontano i risultati delle prove effettuate con i singoli termini zeolitici e con la miscela (indicate con la sigla 2A/Cs-Sr, 2PHT/Cs-Sr e 1A-1PHT/Cs-Sr rispettivamente), tutte effettuate in condizioni di identico rapporto solido/liquido (2 g/l).



**Figura 6.8.** Confronto complessivo delle prove cinetiche a S/L costante.

Dall'esame di tale diagramma si evince che:

- a) il tufo presenta, per entrambi i cationi, le cinetiche di scambio peggiori, non riuscendo a portare la concentrazione dei cationi al di sotto di 0,3 meq/l (10 ppm), nel caso dello stronzio, e di 0,035 meq/l (5 ppm), nel caso del cesio;

b) le cinetiche di scambio relative alla sola zeolite A e alla miscela A/tufo presentano un comportamento pressoché simile, riuscendo a portare la concentrazione del cesio al di sotto di 0,03 meq/l (4 ppm) e quella dello stronzio al di sotto di 0,0035 meq/l (0,3 ppm).

Dal punto di vista puramente cinetico, pertanto, la miscela non apporta sostanziali miglioramenti al processo, rispetto all'impiego della sola zeolite A. D'altro canto la scelta della miscela può essere giustificata da considerazioni di tipo economico ed ambientale. Difatti, se da un lato la polvere di tufo, disponibile come materiale di risulta di cava, ha un costo molto basso, dall'altro il recupero di tale materiale come scambiatore corrisponde pienamente all'attuale tendenza di sviluppo sostenibile del settore edile.

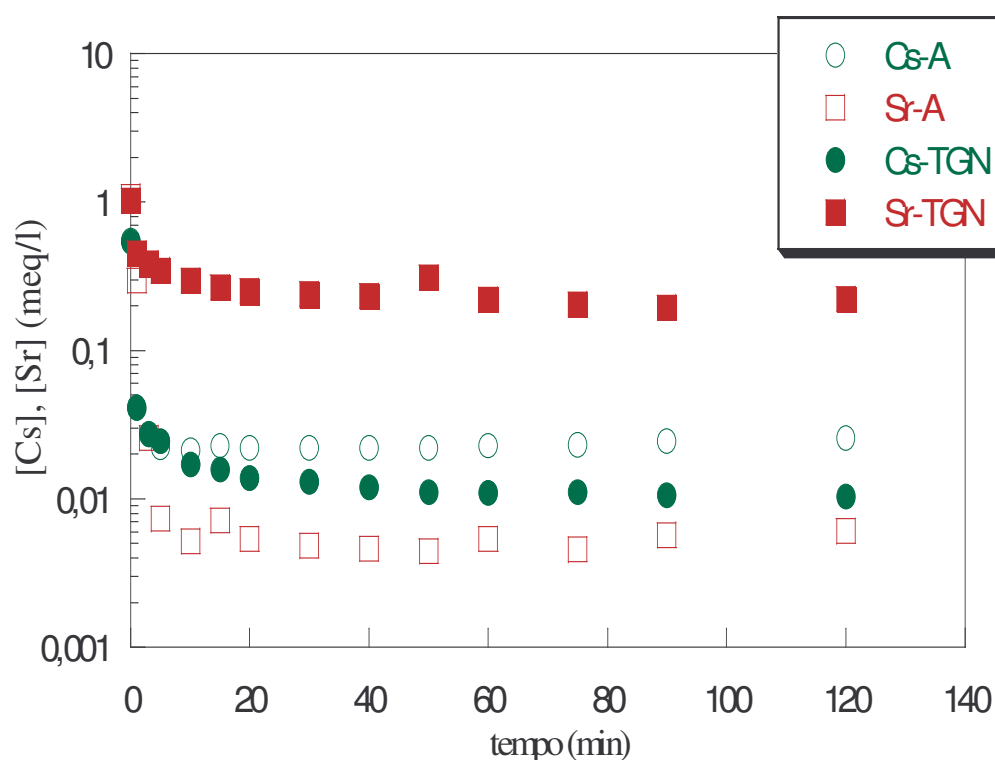
Tali riflessioni hanno pertanto spinto a migliorare le prestazioni della miscela costituita da zeolite A e tufo.

Dal momento che i due termini zeolitici utilizzati sono caratterizzati da capacità di scambio molto diverse (5,55 meq/g per la zeolite 4A e 2,03 meq/g per il tufo) nella fase successiva dello studio cinetico sono state preparate delle miscele nelle quali è stata utilizzata una quantità di tufo tale da equivalere alla capacità di scambio esibita dalla zeolite A (vedi paragrafo 4.5).

A tale scopo è stata effettuata una prima prova cinetica (indicata con la sigla 5,6PHT/Cs-Sr,) in cui si sono messi a contatto 1 litro di soluzione con una quantità di tufo pari a 5,6 g, corrispondenti a 11,1 meq/l, ovvero il numero di milliequivalenti scambiabili da 2 grammi di zeolite A.

Dalla figura 6.9, che riporta il confronto tra le prove cinetiche 2A/Cs-Sr e 5,6PHT/Cs-Sr, si evince che le cinetiche di scambio

migliori sono attribuibili alla zeolite A per quanto riguarda la rimozione dello stronzio, la cui concentrazione si porta al di sotto di 0,0032 meq/l e al tufo, per quanto riguarda la rimozione del cesio, la cui concentrazione scende al di sotto di 0,0089 meq/l.



**Figura 6.9.** Confronto tra le prove cinetiche 2A/Cs-Sr e 5,6PHT/Cs-Sr.

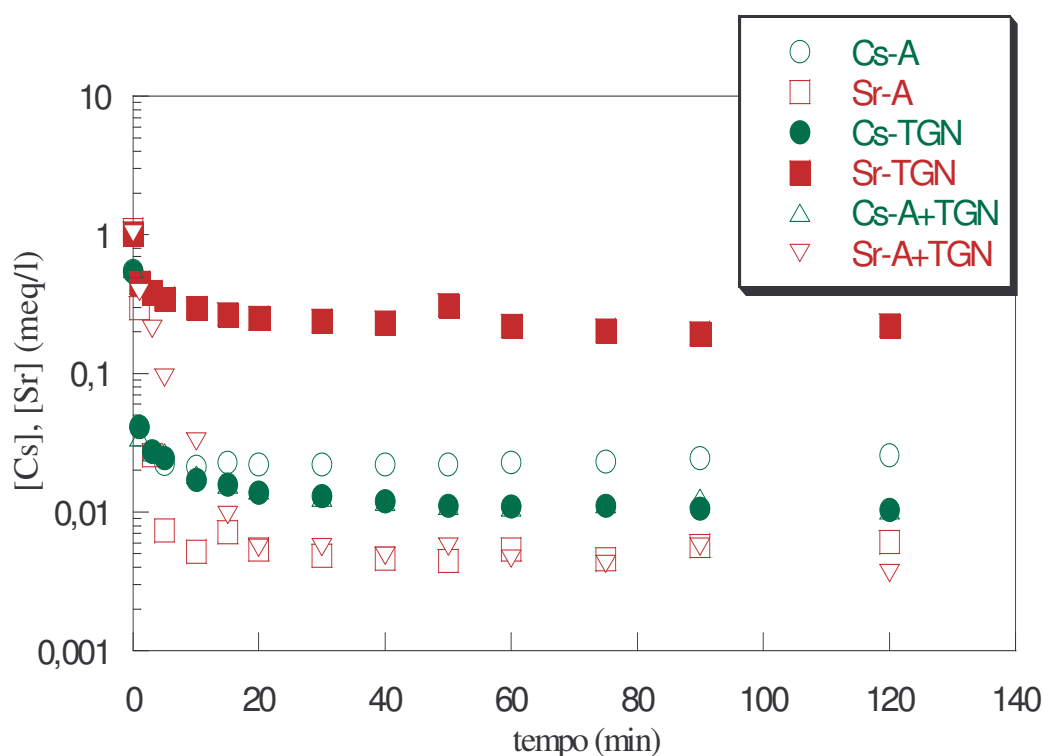
In considerazione di questo risultato è stato effettuato un nuovo dimensionamento della miscela, in modo da tenere conto delle diverse capacità di scambio dei due termini zeolitici. Pertanto è stata preparata una miscela delle due zeoliti al 50% in capacità di scambio piuttosto che in peso.

Nella figura 6.10 è riportato il confronto delle prove cinetiche, già presentate, dei singoli termini zeolitici (indicate con le sigle



2A/Cs-Sr e 5,6PHT/Cs-Sr rispettivamente) con la prova cinetica della miscela ridimensionata (indicata con la sigla 1A-2,8PHT/Cs-Sr), tenendo costante il rapporto “numero di milliequivalenti scambiabili/litro”.

Dal confronto delle curve cinetiche si evince che la miscela così proporzionata ricalca l'andamento della cinetica 2A/Cs-Sr, relativamente alla rimozione dello stronzio, e quello della cinetica 5,6TGN/Cs-Sr, relativamente alla rimozione del cesio. Pertanto, per ottenere i risultati migliori, risulta conveniente effettuare un dimensionamento sulla base delle capacità di scambio dei singoli termini zeolitici.

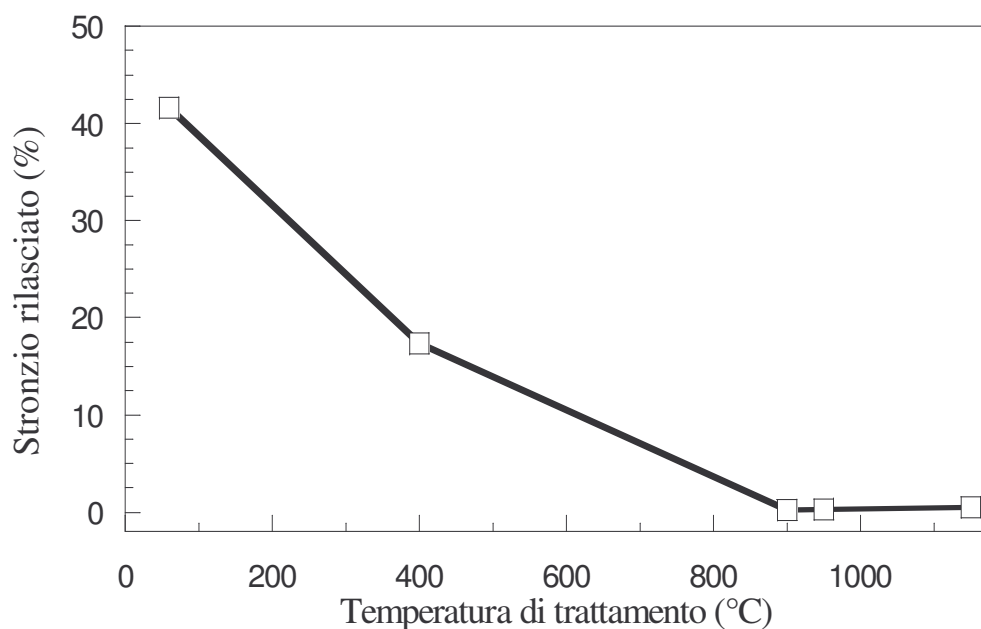


**Figura 6.10.** Confronto delle prove cinetiche 2A/Cs-Sr, 5,6PHT/Cs-Sr e 1A-2,8PHT/Cs-Sr.

### 6.3.2 Ceramizzazione dei fanghi

Sulla base dei buoni risultati ottenuti dal trattamento termico del tufo giallo napoletano caricato al cesio (Bosch et al., 2004), che, portando alla formazione della pollucite, blocca irreversibilmente il cesio, è stato condotto uno studio atto a valutare l'efficacia di immobilizzazione dello stronzio per trattamento termico della sola zeolite A pre-scambiata con  $\text{Sr}^{2+}$  (Sr-A).

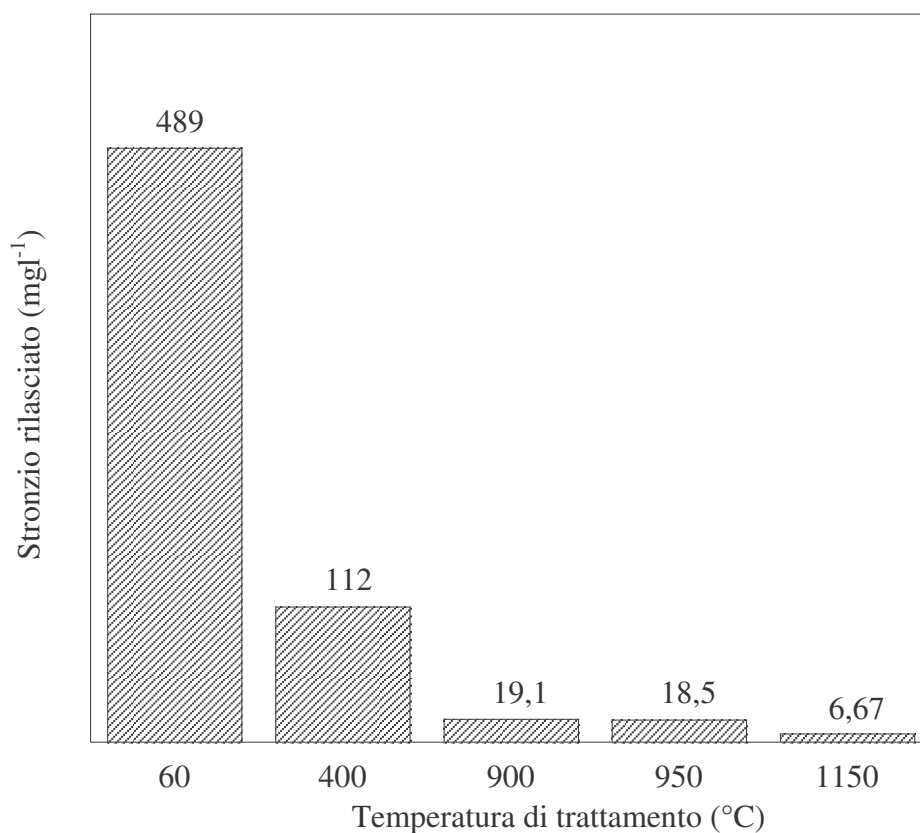
A tale scopo, la figura 6.11 mostra, in funzione della temperatura di trattamento, l'ammontare percentuale di stronzio rilasciato da campioni di polvere di Sr-A (ottenuta seguendo la procedura riportata nel paragrafo 4.2) a contatto con una soluzione contenente sodio.



**Figura 6.11.** Stronzio rilasciato da campioni di zeolite Sr-A a contatto con una soluzione contenente sodio, in funzione della temperatura di trattamento.

L'ammontare di stronzio rilasciato rispetto alla quantità inizialmente presente, pari al 41,6% per un campione non trattato termicamente, risulta una funzione decrescente della temperatura e risulta inferiore allo 0,5% a temperature superiori a 900°C. Questi dati rivelano l'irreversibilità del processo di scambio con stronzio conseguente al trattamento termico, che porta alla formazione, come visto nel paragrafo 5.2.1, di fasi amorfe o cristalline non scambiatrici, quale il feldspato di stronzio, che "intrappola" il catione in maniera efficace.

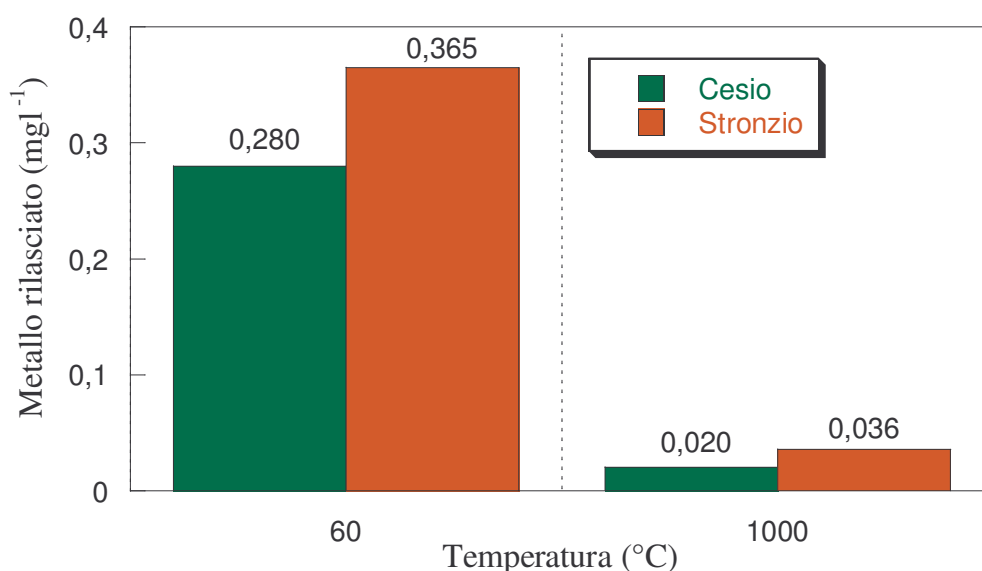
Tali risultati sono supportati dai dati relativi all'*Availability Test*, riportati in figura 6.12.



**Figura 6.12.** Concentrazione di stronzio rilasciato da campioni di zeolite Sr-A nell'*Availability Test*, in funzione della temperatura di trattamento.

Difatti la concentrazione di stronzio rilasciato nella soluzione lisciviante decresce all'aumentare della temperatura del trattamento. L'immobilizzazione dello stronzio, inoltre, risulta essere più efficace nel campione trattato a 1150°C, in corrispondenza della formazione della sola celsiana. In questo caso, infatti, la concentrazione di stronzio misurata, pari a 6,67 mg/l, appare inferiore di due ordini di grandezza rispetto a quella rilevata nel campione non trattato termicamente (489 mg/l).

In figura 6.13 vengono infine riportati gli istogrammi che illustrano i risultati dell'*Availability Test* effettuato su miscele zeolite A/tufo provenienti dalla prova cinetica 1A-2,8PHT/Cs-Sr, in seguito ai trattamenti a 60°C e 1000°C. L'ammontare di stronzio e cesio rilasciati è stato espresso in termini di concentrazione misurata nella soluzione finale.



**Figura 6.13.** Concentrazione di stronzio e cesio rilasciati nell'*Availability Test*, in corrispondenza di 60 e 1000°C, dalla miscela proveniente dalla prova cinetica 1A-2,8TGN/Cs-Sr.

Anche in questo caso è possibile rilevare che il trattamento termico a 1000°C risulta essere efficace ai fini dell'immobilizzazione dei due cationi, in quanto le concentrazioni di stronzio e cesio rilasciati diminuiscono di un ordine di grandezza, passando da 0,280 a 0,020 mg/l per il cesio e da 0,365 a 0,036 per lo stronzio. Ciò è garantito dalla formazione di fasi, quali la celsiana (esagonale o monoclina) e la pollucite, che garantiscono l'immobilizzazione, rispettivamente, dello stronzio e del cesio.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Bosch, P., Caputo, D., Liguori, B., Colella, C., (2004) *Safe trapping of Cs in heat-treated zeolite matrices*, J. of Nuclear Materials 324, 183-188.
- Colella C., *Miner. Deposita*, **31** (1996), 554.
- Pansini, M., Colella, C. e De' Gennaro, *Chromium removal from water by ion exchange using zeolite*, Desalination, **83** (1991) 145-157.
- Stegemann J. A., Coté P. L., A proposed protocol for evaluation of solidified wastes, The Science of the Total Environment 178 (1986) 103-110.
- Patterson J. W., Wastewaters treatment technology (Ann Arbor Science Publisher, Ann Arbor, Michigan, USA, 1975), 265 pp.

## **SOMMARIO DEI RISULTATI OTTENUTI E PROSPETTIVE**

Le zeoliti, che solo un cinquantennio fa venivano considerate curiosità mineralogiche, ancorché affascinanti strumenti di ricerca per le loro singolari proprietà, mai presenti tutte insieme in altro tipo di materiale, si sono nel tempo sempre più affermate come autentiche, irrinunciabili risorse industriali e fondamentali strumenti per affrontare e risolvere problemi di carattere ambientale. Si considerino al riguardo, tra le altre, le "antiche", ma sempre valide, applicazioni nel campo della separazione di gas o vapori, sulle quali sono stati impostati importanti processi industriali, i numerosi fondamentali impieghi nel campo della catalisi (basterebbe citare i processi di cracking catalitico, da tempo effettuati solo su zeoliti), l'adozione ormai ventennale come scambiatori cationici per l'abbattimento della durezza delle acque.

Nonostante gli innegabili successi quali materiali microporosi, un carattere delle zeoliti ancora non adeguatamente sfruttato è quello della loro essenza di materiali ceramici, ancorché funzionali. È quasi naturale, infatti, immaginare le zeoliti come possibili materie prime per l'ottenimento di ceramici strutturali, sia convenzionali che avanzati. Lo suggerisce, tra l'altro, il fatto che, potendo variare la loro composizione cationica attraverso scambio, si possano ottenere dei precursori ceramici, di natura chimica modulabile a seconda delle esigenze e per di più con il vantaggio dell'uniforme distribuzione elementare. La letteratura, in realtà, è ancora piuttosto carente in

questo settore, forse perché le zeoliti hanno qualche svantaggio rispetto alle usuali materie prime ceramiche: sono meno facilmente lavorabili e presentano l'inconveniente dell'acqua di costituzione, che viene rimossa a temperature critiche ai fini dell'integrità del manufatto ceramico.

Con il convincimento che il giudizio su un possibile impiego delle zeoliti in campo ceramico debba scaturire da una valutazione complessiva di vantaggi e svantaggi, si è considerato di grande interesse affrontare uno studio che consentisse di valutare l'applicabilità delle zeoliti in campo ceramico. L'indagine ha volutamente affrontato tematiche a prima vista eterogenee, perché l'intento è stato quello di saggiare le potenzialità delle zeoliti come precursori ceramici, più che portare a compimento un'applicazione specifica.

Più in dettaglio lo scopo del presente lavoro di dottorato è stato quello di:

- a) valutare la possibilità di ottenere materiali ceramici colorati per trattamento termico della zeolite A, pre-scambiata con  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cr}^{3+}$ , e di due tufi, uno a contenuto prevalente di phillipsite, l'altro a contenuto prevalente di clinoptilolite; valutare, inoltre, il possibile utilizzo di polveri dello stesso campione di zeolite pre-scambiata come pigmenti nella composizione di smalti per supporti ceramici;
- b) realizzare la sintesi della celsiana di stronzio, materiale ceramico di le buone proprietà termiche ed elettriche, attraverso un trattamento termico della zeolite A pre-scambiata con  $\text{Sr}^{2+}$ ;



- c) studiare l'impiego di un tufo phillipsitico nel trattamento di reflui industriali simulati contenenti  $\text{Cr}^{3+}$ , valutando ai fini di una possibile utilizzazione la ceramizzazione dei fanghi di risulta;
- d) eseguire uno studio sull'impiego di miscele di termini zeolitici, ovvero zeolite A e tufo phillipsitico, nel trattamento di acque di scarico simulate di centrali nucleari contenenti  $\text{Cs}^+$  o  $\text{Sr}^{2+}$ , con successiva inertizzazione per ceramizzazione dei fanghi di risulta.

Vengono di seguito riportati, per ciascuno dei temi su esposti, i principali risultati ottenuti, delineando le prospettive di sviluppo e l'opportunità o meno di ricerche future.

#### a) *Ceramici colorati*

Le zeoliti si sono rivelate dei potenziali precursori di materiali ceramici colorati.

Le analisi di diffrazione ai raggi X hanno rilevato che la struttura della zeolite A caricata con  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cr}^{3+}$  collassa a temperature  $\geq 700^\circ\text{C}$ , con ricristallizzazione nella nefelina e carnegieite e, rispettivamente, di un alluminato di cobalto o di un allumino-silicato o silicato basico di cromo.

Nel campione di tufo phillipsitico il collasso della struttura phillipsitica si completa a circa  $600^\circ\text{C}$ , mentre la cristallizzazione di feldspati alcalini si verifica attorno ai  $900^\circ\text{C}$ , temperatura alla quale risultano presenti anche quantità residue di analcime e fasi amorfe. A  $1100^\circ\text{C}$  il campione è prevalentemente amorfo a causa di fenomeni di incipiente fusione.

Per quanto concerne il campione clinoptilolitico, si rileva che la fase zeolitica, a causa della sua elevata stabilità termica, collassa solo a circa 800°C. Il materiale appare sostanzialmente amorfo a 900°C. A partire da 1000°C, si osserva, infine, una cristallizzazione, per quanto limitata, di fasi silicee di alta temperatura, quali la cristobalite.

Nei manufatti ceramici ottenuti dal trattamento termico della zeolite A pre-scambiata, il colore, come prevedibile, è risultato funzione sia della natura e del quantitativo del catione inizialmente introdotto nella zeolite che della temperatura di trattamento. In particolare, il cobalto ha dato luogo ad una colorazione *blu*, il cromo ad una colorazione *verde*. È interessante osservare, a questo proposito, che poiché la distribuzione dei cationi extra-reticolari nella struttura zeolitica è da considerarsi statisticamente uniforme, lo scambio determina un'altrettanto uniforme distribuzione dei centri di colore, con conseguente uniforme colorazione dei prodotti a fine trattamento termico. Questo è da considerarsi un innegabile vantaggio del metodo proposto rispetto a quello tradizionali.

A sua volta, il colore dei manufatti ottenuti a partire dai tufi zeolitizzati, si è orientato, all'aumentare della temperatura, verso il *marrone scuro*, dovuto alla presenza come agente cromoforo dell'ossido di ferro, presente come impurezza nei materiali di partenza.

I test di rilascio eseguiti sui campioni ceramizzati di zeolite A pre-scambiata con  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cr}^{3+}$ , entrambi inquinanti cationici di acque di scarico industriali, hanno dimostrato l'efficacia del trattamento termico come metodo di inertizzazione dei fanghi provenienti da operazioni di depurazione di reflui, con ottenimento di prodotti che è

possibile valorizzare come materia prima secondaria per l'industria ceramica.

Le proprietà fisiche e meccaniche misurate nei manufatti ceramici ottenuti sono apparse soddisfacenti, anche se risulta necessario un controllo del ritiro lineare dovuto alla perdita d'acqua.

Buoni risultati, in termini di colorazione, si sono ottenuti dall'utilizzo di polveri di zeolite A pre-scambiata con  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cr}^{3+}$ , calcinate a  $1100^{\circ}\text{C}$ , come pigmenti nella composizione di smalti per piastrelle ceramiche. Queste polveri, contenendo anche nefelina, usuale componente a valenza reologica della miscela di smalti ceramici, possono essere viste come pigmenti "a valore aggiunto" nella produzione di smalti. Il vantaggio maggiore è comunque quello di possedere uno strumento che attraverso scambio ionico permette di controllare, a monte del processo produttivo, la composizione, e quindi la potenziale colorazione, determinata dai precursori zeolitici.

I risultati di questa prima indagine lasciano intravedere la concreta possibilità di impiego delle zeoliti come pigmenti per smalti ceramici. Questa procedura risulterà, peraltro, tanto più conveniente in termini economici, e quindi realizzabile, quanto più sia possibile disporre di materiali zeolitici pre-scambiati, derivanti da operazioni di depurazione di acque di scarico industriali.

La ricerca futura sarà diretta allo studio di altri cationi cromofori e di altre zeoliti. Di particolare interesse è l'impiego di materiali zeolitici, opportunamente pre-scambiati e calcinati, come pigmenti per la colorazione massiva del gres porcellanato (prodotto non smaltato, altamente sinterizzato). Il gres porcellanato, nato negli anni '70 e subito rivelatosi di qualità superiore, in termini di resistenza

meccanica, rispetto alle tradizionali piastrelle smaltate, è, infatti, destinato a ricoprire fasce di mercato sempre più ampie nel settore delle piastrelle per pavimentazione.

**b) *Celsiana di stronzio***

La sintesi della celsiana di stronzio per trattamento termico della zeolite A, pre-scambiata in forma  $\text{Sr}^{2+}$ , si è rivelata una valida alternativa alle tradizionali tecniche di produzione a partire da miscele di ossidi.

Le analisi di diffrazione ai raggi X hanno mostrato che, all'aumentare della temperatura di trattamento, si verifica a 900°C il collasso termico della struttura zeolitica con conseguente formazione di un prodotto completamente amorfo; si ha poi la formazione, a 950°C, della celsiana di stronzio, a simmetria esagonale, detta esacelsiana, che, subisce una trasformazione polimorfa, a 1150°C, evolvendo verso una celsiana monoclina.

La procedura messa punto appare più conveniente, dal punto di vista economico, rispetto alle procedure tradizionali. Le condizioni di ottenimento della esacelsiana di stronzio sono, infatti, più blande di quelle del metodo convenzionalmente usato e più blande perfino di quelle adottate per la celsiana di bario, sempre per trattamento termico di zeolite A pre-scambiata, che prevedono temperature più elevate (superiori a 1300°C) e/o tempi di cottura più lunghi. Si noti peraltro che il termine barico esibisce migliori proprietà elettriche e termiche.

L'ottimizzazione della sintesi della celsiana di stronzio, con l'intento di ottenere valori di porosità più bassi, che garantiscano le buone prestazioni termiche ed elettriche tipiche della celsiana,

suggerisce di approfondire lo studio a temperature superiori a 1150°C.

Interessante appare, inoltre, la prospettiva di sintetizzare la celsiana per trattamento termico di miscele, opportunamente formulate, di zeolite A pre-scambiata con stronzio e zeolite A pre-scambiata con bario, in modo da poter combinare i vantaggi che derivano dall'utilizzo dei due cationi: da un lato, con il bario, garantire prestazioni termiche ed elettriche superiori, dall'altro, con lo stronzio, trarre vantaggio da cinetiche di cristallizzazione più rapide, con conseguente prevedibile riduzione dei costi globali di produzione.

### ***c) Trattamento di reflui contenenti cromo***

L'utilizzo di tufo giallo napoletano per la rimozione ed immobilizzazione del cromo presente nelle acque di scarico industriali, attraverso un processo discontinuo di scambio ionico, realizzato per aggiunta diretta del materiale zeolitico ridotto in polvere al refluo da depurare, ha indicato una possibile efficace soluzione ad un problema ambientale molto sentito. Il processo discontinuo, pienamente giustificato dal basso costo dello scambiatore, ha però come inconveniente la produzione di grosse quantità di fanghi da inviare in discarica.

Lo studio cinetico, eseguito nel corso della presente ricerca, su una soluzione simulante un'acqua di scarico proveniente da operazioni di cromatura elettrolitica, ha permesso di stimare in una quantità di tufo, pari a 25 g/l, quella necessaria a portare, in tempi

dell'ordine dei 25-30 minuti, la concentrazione di cromo al di sotto del limite di legge (2 mg/l).

Un trattamento termico garantisce un'efficace "ceramizzazione" dei fanghi con immobilizzazione del cromo, come i test di rilascio hanno dimostrato, a partire da temperature di almeno 800°C. Ciò è stato imputato a due differenti meccanismi: (a) alla formazione di composti insolubili, amorfi o cristallini, che inglobano il contaminante e (b) alla diminuzione della porosità, che, riducendo la superficie di contatto tra campione e soluzione lisciviante, assicura un più efficace "intrappolamento" fisico del cromo all'interno della matrice ceramica.

Alla luce di questi risultati la procedura proposta appare conveniente, sia in termini di sicurezza ambientale sia in termini economici. Difatti, da un lato il ritiro, connesso al processo di cottura, comporta una riduzione dei costi associati al trasporto e allo stoccaggio del rifiuto, dall'altro il trattamento termico può risultare un valido metodo per una possibile riutilizzazione dei fanghi zeolitici come precursori di materiali ceramici.

#### ***d) Trattamento di reflui contenenti radionuclidi***

Una miscela costituita da zeolite A e da tufo giallo napoletano è risultata un efficace mezzo per la rimozione congiunta di stronzio e cesio da soluzioni, ciò che lascia intravedere concrete possibilità di impiego nella depurazione di acque di scarico provenienti da centrali nucleari.

Le prove cinetiche di rimozione hanno mostrato che risultati più che soddisfacenti possono essere ottenuti da miscele nelle quali

sia resa uguale, per i due scambiatori, la quantità di milliequivalenti scambiabili.

Trattando i fanghi della depurazione a 1000°C si consegue un'efficace immobilizzazione dei due cationi, garantita dalla formazione di fasi, quali la celsiana e la pollucite, che intrappolano definitivamente nella loro struttura lo stronzio e il cesio, rispettivamente.

I risultati ottenuti costituiscono la premessa per la ricerca futura, che verrà orientata sull'ottimizzazione dello studio cinetico di rimozione dei due cationi da soluzioni simulanti reflui reali, contenenti, cioè, anche cationi interferenti, quali sodio, calcio e magnesio, cui farà seguito lo studio dell'inertizzazione dei fanghi di risulta per trattamento termico.